Das elektrolytische Leitvermögen verdünnter Lösungen unter dem Einflusse submerser Gewächse. I.

Von

Franz Ruttner

(Aus der Biologischen Station in Lunz)

(Mit 4 Textfiguren)

Ausgeführt mit Unterstützung der Akademie der Wissenschaften in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. Mai 1921)

Vor einer Reihe von Jahren wurde im Rahmen der hydrographisch-biologischen Untersuchungen im Arbeitsgebiete der Biologischen Station Lunz eine große Anzahl von Messungen des elektrolytischen Leitvermögens natürlicher Wässer durchgeführt[1] und bot mir Gelegenheit, die außerordentlichen Vorteile dieser Methode, welche es gestattet, auch die geringsten Schwankungen im Salzgehalt des Wassers rasch und sicher nachzuweisen, schätzen zu lernen.

Die Einfachheit dieser Untersuchungen, die Möglichkeit, an einer und derselben Flüssigkeitsmenge, ohne deren chemischen Charakter zu verändern, beliebig viele Messungen hintereinander durchzuführen und schließlich die große Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse drängten den Gedanken geradezu auf, das Verfahren auch in den Dienst von Stoffwechseluntersuchungen an Pflanzen, insbesondere an submersen Wasserpflanzen, zu stellen.

Sind doch die Probleme der Aufnahme und Abgabe von Stoffen seitens der Wassergewächse schon in Anbetracht der großen Verdünnung der Nährlösung, in welcher diese Pflanzen unter natürlichen Verhältnissen leben, in ihren Einzelheiten schwer

---

[1] F. Ruttner, Die elektrolytische Leitfähigkeit des Wassers der Lunzer Seen. Internat. Rev. d. ges. Hydrobiol. u. Hydrogr. 1914. Hydrogr. Suppl. zu Bd. V.

zu verfolgen. Denn einerseits sind die auftretenden Veränderungen der Konzentration vielfach zu klein, um auf dem Wege der chemischen Wasseranalyse mit Sicherheit erfaßt werden zu können, zumal wenn man nur kleine Wassermengen zur Verfügung hat, andrerseits schließt die Umständlichkeit und Langwierigkeit der chemischen Methoden in vielen Fällen die Ausführung einer größeren Anzahl von Beobachtungen innerhalb eines und desselben Versuches aus, so daß man auf diesem Wege meist nur zu Ausgangs- und Endwerten gelangt, welche die Einzelheiten im Verlaufe des zu beobachtenden Prozesses im Dunkeln lassen.

Deshalb verdienen jene Verfahren, welche mit Umgehung der chemischen Analyse brauchbare Aufschlüsse über Stoffveränderungen in Nährlösungen zu geben vermögen, die Beachtung aller mit ähnlichen Problemen beschäftigten Biologen und daß die Bestimmung des elektrolytischen Leitvermögens verdünnter Lösungen (eine Messung, welche kaum umständlicher ist als jene der Temperatur) zu diesen anzuempfehlenden Methoden gehört, soll durch ihre Anwendung auf die Untersuchung gewisser Stoffwechselvorgänge bei submersen Wassergewächsen in der folgenden Arbeit dargelegt werden.

Methodik.

Obwohl Leitfähigkeitsuntersuchungen von Lösungen nach dem Prinzip der Wheatstone'schen Brücke schon seit langem eines der wichtigsten Hilfsmittel der physikalischen Chemie bilden, so war es doch Kohlrausch vorbehalten, in seinem grundlegenden Buch über das Leitvermögen der Elektrolyte[1] auch auf die große praktische Bedeutung dieser Methode besonders für den analytischen Chemiker und für den Techniker hinzuweisen. Dieses ausgezeichnete und für jeden, der sich mit derartigen Messungen abgibt, ganz unentbehrliche Buch enthält alle nur wünschenswerten Angaben über die nötigen Apparate und deren Gebrauch, so daß ein näheres Eingehen darauf an dieser Stelle überflüssig erscheint.

Für die vorliegende Untersuchung gelangte ausschließlich die von Pleissner[2] speziell für Wasseruntersuchungen angegebene, mit Tauchelektrode und Walzenbrücke ausgestattete und in ein leicht transportables Kästchen sehr zweckmäßig eingebaute Zusammenstellung zur Verwendung, welche sich bei mehrjährigem Gebrauch in jeder Hinsicht ausgezeichnet bewährt hat.

Die diesen Messungen zugrundeliegende Einheit ist das Leitvermögen einer Flüssigkeitssäule von 1 cm^2 Querschnitt und 1 *cm*

---

[1] Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.

[2] Pleissner, Handlicher, tragbarer Apparat zur Messung des elektrolytischen Leitvermögens von Wässern, Abwässern und Salzlösungen an Ort und Stelle. Wasser und Abwasser, Bd. 2, 1910.

Höhe, welche den Widerstand von 1 Ohm besitzt und wird, da die Leitfähigkeit dem Widerstande umgekehrt proportional ist, als »reziprokes Ohm« bezeichnet. Der bei der Temperatur t gemessene Wert des Leitvermögens ($\varkappa_t$) wird mit Hilfe eines Temperaturkoeffizienten auf die Normaltemperatur von 18° umgerechnet ($\varkappa_{18}$). Die in reziproken Ohm ausgedrückte Leitfähigkeit so verdünnter Lösungen, wie sie für die vorliegende Untersuchung in Betracht kommen, ist eine sehr kleine Größe und es wurde deshalb, dem allgemeinen Gebrauch folgend, überall der 10.0C0fache Wert ($\varkappa_{18} \cdot 10^1$) angegeben.

Bekanntlich leitet eine Lösung den elektrischen Strom um so besser, je konzentrierter sie ist. Da aber das Leitvermögen in erster Linie von der Menge der vorhandenen Ionen abhängt, so wächst $\varkappa_{18}$ bei höheren Konzentrationen nicht in gleichem Maße wie diese, sondern das Verhältnis der Leitfähigkeit zur Äquivalentkonzentration (η),[1] das Äquivalentleitvermögen $\left(\Lambda = \frac{\varkappa_{18}}{\eta}\right)$, nimmt mit steigender Konzentration wegen der damit verbundenen Abnahme der Dissoziation ständig ab. In sehr verdünnten, fast vollständig dissoziierten Lösungen jedoch bleibt das Äquivalentleitvermögen nahezu konstant. In diesen Fällen und somit auch in den meisten natürlichen Wässern des Binnenlandes ist das Leitvermögen direkt proportional dem Gehalt an gelösten Elektrolyten.

Untersucht man demnach die verdünnte, z. B. 0·001-normale Lösung irgendeines Elektrolyten, dessen Äquivalentleitvermögen bekannt ist, so kann man aus $\varkappa_{18}$ die Äquivalentkonzentration und somit auch die Gewichtsmenge des gelösten Stoffes einwandfrei bestimmen, beziehungsweise aus Veränderungen von $\varkappa_{18}$ die Größe der Abnahme oder Zunahme der Konzentration genau angeben.

Kohlrausch hat in seinem Buche für eine große Menge von Salzen, Säuren und Basen das Äquivalent-Leitvermögen angeführt, und zwar nicht nur für die äußersten Verdünnungen, sondern auch für konzentriertere Lösungen, und so die Feststellung der gelösten Gewichtsmengen bei Anwesenheit nur eines Elektrolyten außerordentlich bequem gemacht.

Bei Lösungen, die ein Gemisch zahlreicher Elektrolyte enthalten, wie z. B. die natürlichen Wässer, spiegeln die Veränderungen des Leitvermögens wohl die Schwankungen der Gesamtkonzentration genau wieder, können aber naturgemäß weder über den Anteil der einzelnen Komponenten noch auch über das Gewicht der Gesamtheit der gelösten Stoffe sicheren Aufschluß geben. Immerhin ist es nach einer von Kohlrausch vorgeschlagenen und auf das nicht sehr differierende Äquivalent-Leitvermögen der gewöhnlich im

---

[1] Die Äquivalentkonzentration η ist die Anzahl der Grammäquivalente in 1 cm^3 Lösung.

Wasser vorkommenden Salze gestützten Überschlagsrechnung möglich, durch eine einfache Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit eine Vorstellung von der Anzahl der in dem betreffenden Wasser gelösten Litermilligramme zu gewinnen.[1]

Die Empfindlichkeit der Methode sei durch folgendes Beispiel veranschaulicht: Nehmen wir eine 0·001-normale Lösung, etwa von Kochsalz, welche 59 *mg* im Liter enthält und deren $\varkappa_{18} \cdot 10^4 = 1 \cdot 08$ ist. Die Bestimmung des Leitvermögens ist nun, auch von weniger Geübten, leicht mit einer Genauigkeit von $^1/_2$ % durchzuführen, was in unserem Falle einer Fehlergrenze von 0·295 *mg* NaCl entspricht. Es lassen sich also mit unserer Methode Schwankungen von rund 0·3 *mg* Kochsalz im Liter oder, wenn man nur 100 cm^3 Lösung verwendet, wie es in den hier besprochenen Versuchen meist geschehen ist, 0·03 *mg* in 100 cm^3 mühelos und sicher nachweisen. Zu ähnlichen Werten gelangt man bei den anderen Elektrolyten.

Aus diesen Andeutungen gehen die großen Vorteile des Verfahrens klar hervor, eines Verfahrens, welches gerade dort wirkungsvoll einsetzt, wo die analytischen Methoden versagen, nämlich bei großen Verdünnungen. Und da die Süßwasserbiologie stets nur mit äußerst geringen Konzentrationen der für das organische Leben im Wasser bedeutungsvollen gelösten Stoffe zu tun hat, scheint es berufen zu sein, ganz besonders diesem Wissenszweige wichtige Dienste zu leisten.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß in Anbetracht der großen Empfindlichkeit der Methode auf möglichst reine Chemikalien und auf sorgfältige Säuberung der verwendeten Gefäße streng geachtet werden muß und daß bei dem Einfluß, den die Temperatur auf das Leitvermögen ausübt, eine bis auf Zehntelgrade genaue Bestimmung dieses Faktors nötig ist.

Für die Mehrzahl der im folgenden geschilderten Versuche hat sich, wie schon erwähnt, die Verwendung von je 100 cm^3 Kulturflüssigkeit, welche in Erlenmeyerkölbchen mit 1 bis 3 Sprossen der zu beobachtenden Pflanzen beschickt wurde, am zweckmäßigsten bewährt. Die Versuche wurden teils im Glashause dem Tageslicht, teils in der Dunkelkammer dem Lichte von Metallfadenlampen ausgesetzt. Um die Temperatur während der Versuchsdauer auf annähernd gleicher Höhe zu erhalten und vor allem um eine übergroße Erwärmung im direkten Sonnenlichte zu vermeiden, wurden die Kölbchen in Wasserbädern oder unter überrieselten Glasglocken aufgestellt. Die Messung erfolgte in der Weise, daß die Lösung aus dem Kölbchen vorsichtig in einen kleinen Glaszylinder entleert und dort die Elektrode mit dem Thermometer eingetaucht wurde. Im Kulturgefäß selbst zu messen, erwies sich als unzweckmäßig, da

[1] Vergl. auch Weldert R. und Karaffa-Korbutt K. v.: Über die Anwendbarkeit der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens bei der Wasseruntersuchung. Mitt. d. kgl. Landesanstalt f. Wasserhygienie zu Berlin Dahlem, Bd. 18., Berlin 1914

bei dem zum Ausgleich der Temperaturdifferenzen notwendigen Rühren die Pflanzen leicht verletzt werden können. Bei aufeinanderfolgenden Messungen von Lösungen erheblich verschiedener Konzentration ist selbstverständlich ein Vorspülen der Elektrode und des Gefäßes mit einer Flüssigkeit von ähnlicher Zusammensetzung und Leitfähigkeit erforderlich.

Wie von vornherein zu erwarten war, zeigten gleich die ersten Versuche, daß in der Tat durch submerse Wasserpflanzen sehr bedeutende Veränderungen der Leitfähigkeit des Wassers und verdünnter Nährlösungen bewirkt werden.

Die Zahl der sich aufdrängenden Probleme ist nun viel zu groß, um den Gegenstand nur einer Arbeit zu bilden. Ich mußte mich daher zunächst nur auf die am meisten in die Augen springenden Vorgänge beschränken, welche auch im Stoffkreislauf der Gewässer die wichtigste Rolle spielen und bei allen ernährungsphysiologischen Untersuchungen stets mitberücksichtigt werden müssen, auf jene Vorgänge, welche mit dem Kohlensäurehaushalt der Wasserpflanzen im Zusammenhange stehen.

Ebenso erschien es nach dem Ausfall der ersten orientierenden Versuche, welche mit verschiedenen Arten submerser Gewächse ausgeführt wurden, als zweckmäßig, zunächst das Verhalten nur eines Objektes (*Elodea canadensis*) zu studieren und vergleichende Untersuchungen an einer größeren Anzahl verschiedener Spezies auf einen späteren Zeitpunkt zu verschieben.[1]

Natürliche Wässer und künstliche Lösungen von Bicarbonaten und Carbonaten unter dem Einfluß von Elodea.

Setzt man *Elodea* in Leitungswasser dem wechselnden Tageslicht aus und kontrolliert in kürzeren Intervallen (tagsüber wenigstens alle 2 bis 3 Stunden) durch mehrere Tage die Leitfähigkeit der Lösung, so gelangt man zu recht überraschenden Ergebnissen. In dem Diagramm (Fig. 1) ist das Ergebnis eines solchen Versuches graphisch dargestellt. Zwei etwa fingerlange, kräftige Sprosse von *Elodea*[2] befanden sich in einem, mit 100 cm^3 Wasser aus dem Lunzer See gefüllten Erlenmeyerkölbchen und waren im Glashaus der Biologischen Station unter einer durch Berieselung gekühlten Glasglocke aufgestellt. Sie wurden eine Woche hindurch, vom 26. September bis 2. Oktober 1919, beobachtet. Die gemessenen Leitfähigkeitswerte sind als Ordinaten des Diagramms, die Tage

[1] Meinem verehrten Lehrer Herrn Hofrat Prof. Dr. H. Molisch bin ich für die freundliche Überlassung wichtiger Literatur und für wertvolle Ratschläge zu herzlichem Dank verpflichtet.

[2] Es ist wesentlich, daß nur gesunde und womöglich frisch aus dem Freien geholte Pflanzen zur Verwendung gelangen. Mitunter reagiert ein sonst normal aussehender Sproß, besonders wenn er schon längere Zeit im Laboratorium kultiviert worden war, schlecht oder gar nicht.

und Stunden mit entsprechenden Zeichen für die vorherrschende Bewölkung als Abszissen eingetragen.

Am ersten Versuchstage springt zunächst die außerordentlich rasche Abnahme von $\varkappa_{18} . 10^4$ (von 2·06 auf 1·16, also beinahe auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes innerhalb 6 Vormittagsstunden) in die Augen. Mittags setzt ein leichter Anstieg ein, der um 3 Uhr sein Maximum erreicht, um dann bei abnehmender Lichtintensität neuerdings in einen sehr steilen Abfall überzugehen.

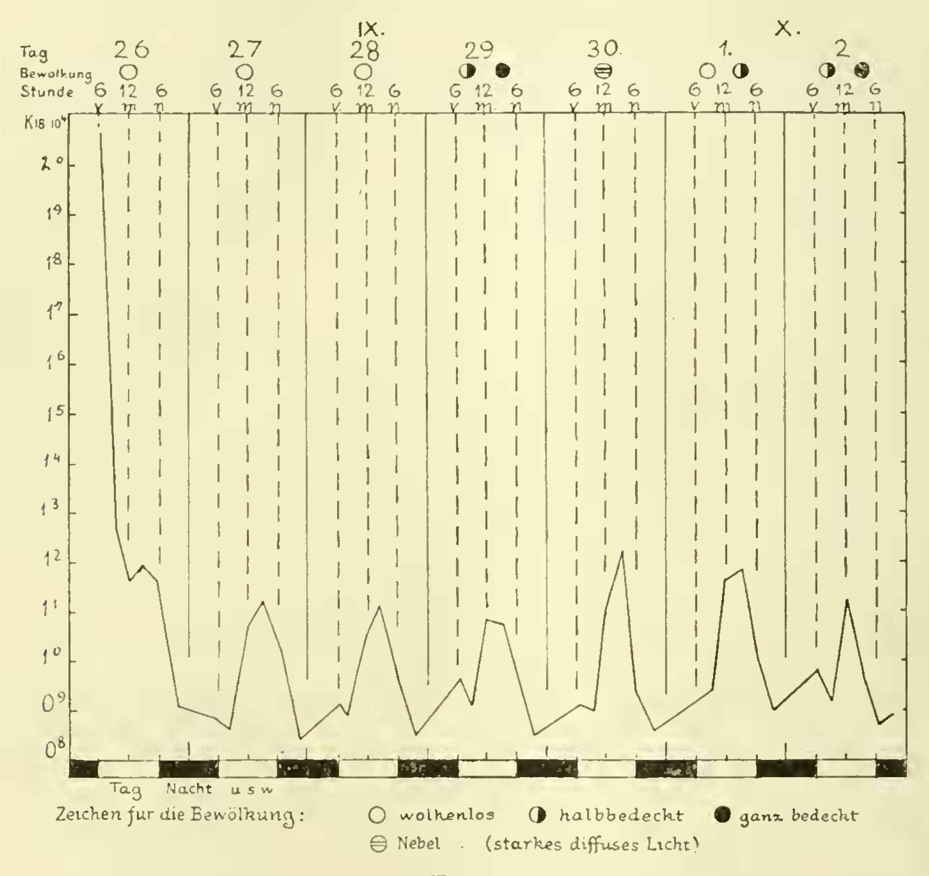


Fig. 1.

Der schon am Nachmittag des ersten Tages mit dem Anstieg der Leitfähigkeit angedeutete Vorgang findet nun an jedem der nächsten Tage eine bis in die Einzelheiten getreue Wiederholung. Während der Nacht nimmt das Leitvermögen mehr oder weniger zu, bei Sonnenaufgang findet wieder ein leichter Abfall statt, der aber bald einem sehr beträchtlichen, und zur Zeit der intensivsten Beleuchtung sein Maximum erreichenden, neuerlichen Anstieg Platz macht. Bei sinkender Sonne am Spätnachmittag nimmt die Leitfähigkeit wiederum rasch ab und erreicht ihr an allen Versuchstagen annähernd gleichbleibendes Minimum in den Abendstunden nach Eintritt völliger Dunkelheit.

Es werden also durch Belichtung und Verdunkelung äußerlich, wenn auch in verschiedenem Ausmaß, die gleichen Erscheinungen hervorgerufen, bald ein Steigen, bald ein Fallen des Leitvermögens und es ist deshalb zweifellos der in der Kurve sich

widerspiegelnde Vorgang kein einheitlicher, sondern ein mindestens aus zwei entgegengesetzt wirkenden Komponenten zusammengesetzter.

Sehen wir uns zunächst um, welche von den bisher bekannt gewordenen Stoffwechselerscheinungen der Wasserpflanzen wir zur Deutung dieses so charakteristischen und durch wiederholte Versuche bestätigten Kurvenverlaufes heranziehen können.[1]

Die Erklärung der Abnahme der Leitfähigkeit und somit auch der Konzentration am Beginn des Versuches bereitet keine Schwierigkeiten. Wie in den meisten natürlichen Wässern, kommt auch im Wasser des Lunzer Sees unter den gelösten Elektrolyten dem Calciumbicarbonat bei weitem der größte Gewichtsanteil zu (vgl. die Analysen Mulley's und Wittmann's).[2]

Nun ist schon seit langem bekannt, daß die submersen Wasserpflanzen die Fähigkeit haben, nicht nur die freie, im Wasser gelöste CO_2, sondern auch die »halbgebundene« Kohlensäure der Bicarbonate für die Assimilation auszunützen und dadurch die Bicarbonate in Carbonate überzuführen. In vielen natürlichen Wässern, welche nur sehr geringe Mengen freier CO_2 enthalten, sind die Wassergewächse geradezu auf die Bicarbonatkohlensäure angewiesen.

Wird nun in einer Lösung von $Ca(HCO_3)_2$ die halbgebundene Kohlensäure assimiliert, so muß das entstandene, schwerlösliche $CaCO_3$ ausfallen und mit der Konzentration auch die Leitfähigkeit der Lösung sinken. Bemerkenswert an dem Vorgang in unserem Versuche ist nur die große Geschwindigkeit, mit der sich die Ausfällung des Kalkes vollzieht. Wird doch das Wasser unter dem Einfluß der Assimilationstätigkeit der *Elodea*-Sprosse innerhalb weniger Stunden nahezu vollständig entkalkt. Es wird sich später Gelegenheit finden, auf diesen Gegenstand noch einmal zurückzukommen.

---

[1] Einen ganz ähnlichen Verlauf der Leitfähigkeitskurve konnte ich bei gelegentlichen vergleichenden Untersuchungen auch bei *Myriophyllum verticillatum, Potamogeton praelongus* und *Ranunculus paucistamineus* feststellen. Immerhin zeigten sich, allerdings in unwesentlichen Details, spezifische Unterschiede, auf die aber hier nicht näher eingegangen werden soll.

[2] Mulley und Wittmann, Analysen des Wassers der Lunzer Seen. Internat. Rev. d. ges. Hydrobiol. und Hydrograph. 1914, Hydrogr. Suppl. zu Bd. V. — Es sei hier als Beispiel das Ergebnis einer der Analysen angeführt:

Lunzer Untersee, 1 *m* Tiefe, 8. Mai 1909. Litermilligramme.

Kationen		Anionen	
Kaliumion	0·66	Chlorion	—
Natriumion	1·86	Sulfation	3·24
Calciumion	37·46	Hydrocarbonation	141·84
Magnesiumion	4·77		
Aluminiumion	0·32		

Kieselsäure . . . . 2·86

Daß es tatsächlich die Spaltung des Bicarbonats ist, welche den besprochenen Abfall des Leitvermögens im Lichte bedingt, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man anstatt des noch andere Stoffe enthaltenden natürlichen Wassers eine künstliche Lösung von $Ca(HCO_3)_2$ in destilliertem Wasser verwendet. Auch hier tritt die Erscheinung in ganz analoger Weise ein, das Bicarbonat verschwindet, wie später besprochene Versuche noch zeigen werden, vollständig aus der Lösung.

Ebenso wie der erste Abfall des Leitvermögens im Licht, ist auch sein sich täglich wiederholender Anstieg während der Nacht ohne weiteres zu verstehen. Denn sobald nach Eintritt der Dunkelheit die Assimilationstätigkeit aufhört, diffundiert die bei der Atmung gebildete CO_2 aus der Pflanze heraus und ein Teil des tagsüber niedergeschlagenen Kalkes wird wieder aufgelöst. Diese während der Nacht entstandene Bicarbonatkohlensäure muß bei Anbruch des Tages wieder assimilert werden und so findet das kleine Morgenmaximum der Leitfähigkeitskurve und der darauf folgende leichte Abfall eine zwanglose Erklärung.

Durch künstliche Verdunkelung kann man den in unserer Kurve nur angedeuteten Nachtanstieg sehr vergrößern. So wuchs das Leitvermögen in einem verdunkelten Versuch innerhalb 36 Stunden von 0·93 auf 1·56 und fiel nach neuerlicher Belichtung wiederum auf 1·04 ab.

Viel schwieriger ist es, eine Deutung für den so auffallenden mittleren Teil der sich regelmäßig wiederholenden Tageskurve, für das große Maximum im intensiven Licht und den bei abnehmender Lichtstärke darauf folgenden raschen Abfall zu finden, Erscheinungen, welche den bis jetzt erörterten Wirkungen der Spaltung und Neubildung von Bicarbonat anscheinend geradezu entgegengesetzt verlaufen.

Vor der eingehenderen Erörterung dieses Gegenstandes sei auf Fig. 2 hingewiesen, welche die Abhängigkeit des Verlaufes der Leitfähigkeitskurve von der Lichtqualität veranschaulichen soll. Die Ausführung dieses Versuches war im wesentlichen dieselbe wie jene des zuerst geschilderten. Als Kulturflüssigkeit wurde das Wasser des Lunzer Seebaches verwendet, welcher einen höheren Bicarbonatgehalt und somit auch eine höhere Leitfähigkeit besitzt als der See. Die vier Kölbchen wurden wieder im Glashause aufgestellt, und zwar (*a, b, c*) unter doppelwandigen (Sennebiere'schen) Glasglocken, von denen *a* mit gewöhnlichem Wasser (weißes Licht), *b* mit konzentriertem Kaliumbichromat (langwellige Hälfte des Spektrums), *c* mit Kupferoxyd-Ammoniaklösung (kurzwellige Hälfte des Spektrums) gefüllt waren. Der Versuch *d* war verdunkelt und befand sich ebenfalls unter einer Glasglocke. Alle Glocken wurden durch Berieselung gekühlt.

Die Leitfähigkeitskurven der Versuche im »roten« und im weißen Lichte stimmen in hohem Grade überein und unterscheiden sich nur unwesentlich von der in Fig. 1 wiedergegebenen. Die

einzige bedeutendere Differenz jener gegenüber besteht darin, daß die Ausfällung des Kalkes in *a* sowohl wie in *b* wegen der weniger guten Beleuchtung während der ersten Versuchstage längere Zeit in Anspruch nahm und der Anstieg im Licht erst am dritten Tage auftrat.

Jedenfalls wirken *Elodea*-Sprosse im »roten« Lichte in gleicher Weise und kaum weniger intensiv auf die Leitfähigkeit des Wassers ein, als wie im unfiltrierten weißen Licht, eine Tatsache, die noch durch weitere, verschieden variierte Versuche bestätigt werden konnte.

Viel schwächere Reaktionen zeigten die *Elodea*-Sprosse im »blauen« Lichte. Hier fand eine merkliche Abnahme der Leitfähigkeit und somit auch der Bicarbonatkonzentration nur bei hellem Sonnenlichte und auch da nur allmählich statt. Von einem Anstieg des Leitvermögens im Lichte war auch dort keine Rede, wo die Pflanzen (in anderen Versuchen) erst nach erfolgter Spaltung des Bicarbonats unter die blaue Glocke gebracht wurden. Hier zeigte sich nur der Anstieg bei Nacht und ein darauf folgender Abfall im Sonnenlicht, die Kurve ist daher zu jener im »roten« und im weißen Lichte geradezu gegenläufig.

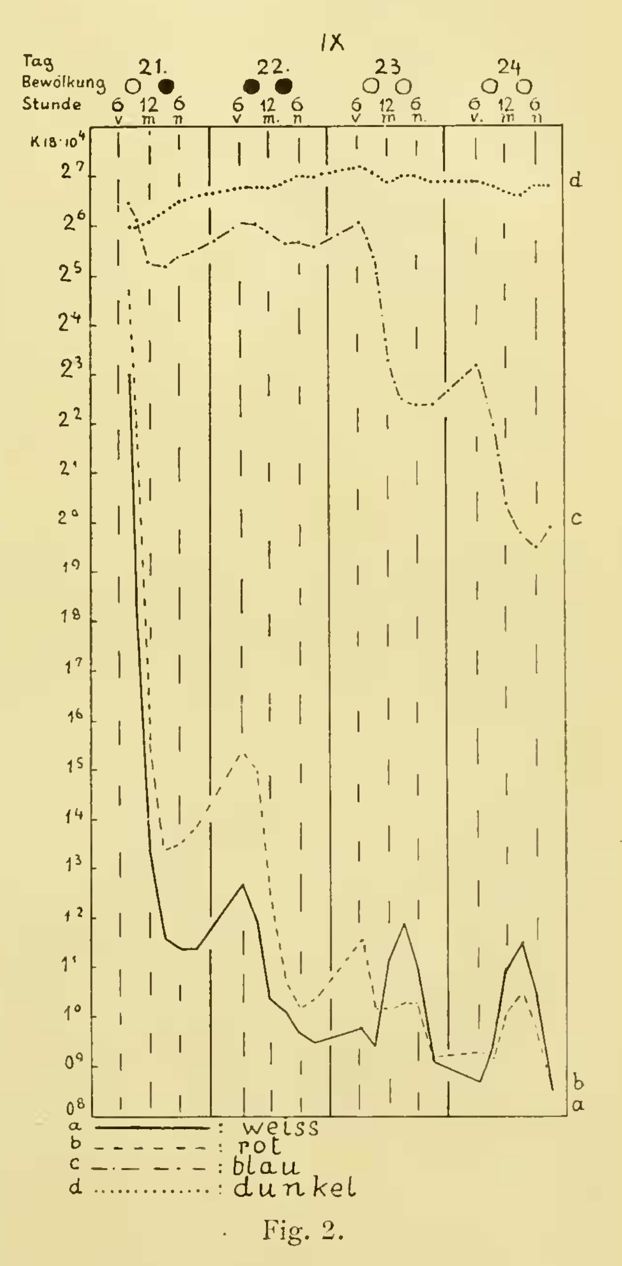


Fig. 2.

Im Dunkelversuch endlich blieb die Leitfähigkeit nach einem anfänglichen Anstieg annähernd konstant, offenbar weil bei der von vornherein hohen Bicarbonatkonzentration und der durch die Atmung bedingten CO_2-Spannung eine weitere Auflösung des der Pflanze anhaftenden Kalkes nicht erfolgen konnte.

Bekanntlich liegt nun auch das Maximum der CO_2-Assimilation bei den grünen Pflanzen in der langwelligen Hälfte des Spektrums (ein zweites, in die kurzwelligen Strahlenbezirke fallendes Maximum ist von untergeordneter Bedeutung). Es zeigen somit die geschilderten Veränderungen der Leitfähigkeit unter verschiedenen Licht-

qualitäten eine volle Übereinstimmung mit den diesbezüglich für die Assimilation ermittelten Gesetzen und legen die Vermutung nahe, daß nicht nur der steile Abfall der Kurve am Beginn der Versuche, sondern auch die später folgenden Mittagsmaxima zu diesem wichtigsten Vorgang des Pflanzenlebens in irgendeiner Beziehung stehen, wenn sie auch den durch die Bicarbonatspaltung bedingten Schwankungen entgegengesetzt verlaufen.

Es ist naheliegend, bei dieser merkwürdigen Erscheinung zunächst daran zu denken, daß die Erhöhung des Leitvermögens im intensiven Licht vielleicht durch den Austritt irgendeines Elektrolyten aus der Pflanze bedingt werde. Diese Annahme scheint auch im Einklang mit einer anderen schon bekannten Tatsache zu stehen, welche zuerst von Klebs beobachtet, von Hassack bestätigt und in letzterer Zeit von Molisch sowie auch später von Perušek für eine große Anzahl von Wasserpflanzen nachgewiesen wurde.[1] Bringt man nämlich Sprosse einer submersen Wasserpflanze in Leitungswasser, fügt einige Tropfen einer alkoholischen Phenolphtaleinlösung hinzu und setzt das Ganze dem direkten Sonnenlichte aus, so färbt sich das Wasser bald mehr oder weniger intensiv rot, ein Beweis für das Eintreten alkalischer Reaktion.

Wohl muß schon die Entfernung der freien Kohlensäure aus einer Bicarbonatlösung, wie sie während des Assimilationsvorganges erfolgt, zu einer Veränderung der Reaktion führen.[2] Denn in jeder längere Zeit sich selbst überlassenen Bicarbonatlösung stehen Carbonat, Bicarbonat und freie Kohlensäure im chemischen Gleichgewicht und dieses System reagiert gegen Phenolphtalein neutral. Wird die Kohlensäure auf irgendeine Weise entfernt, so setzt die Abspaltung einer gleichen Menge aus dem Bicarbonat ein, und solange der Ausgleich nicht vollständig ist, muß, da ja die saure Komponente, die in $H^{\cdot}$- und HCO_3'-Ionen dissoziierte Kohlensäure, entfernt ist, eine Verschiebung der Reaktion eintreten, die Lösung wird, infolge der nun zur Geltung kommenden Hydrolyse des Carbonats und Bicarbonats, alkalisch. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man aus einer Lösung von Calciumbicarbonat, der etwas Phenolphtalein zugesetzt wurde, durch Einleiten CO_2-freier Luft die Kohlensäure entführt. Es tritt alsbald eine schwache Rotfärbung der Flüssigkeit ein. Doch wird die Rotfärbung nie annähernd so intensiv, wie unter dem Einfluß der Pflanze und man

[1] Klebs, Über die Organisation der Gallerte bei einigen Algen und Flagellaten. Untersuch. a. d. bot. Institut zu Tübingen, II. Bd., 1886. — Hassack, Über das Verhältnis von Pflanzen zu Bicarbonaten und über Kalkincrustation; ebenda, 1887. — Molisch, Über die Fällung des Eisens durch das Licht und grüne Wasserpflanzen. Diese Sitzungsber., 119. Bd., Abt. I, 1910. — Perušek, Über Manganspeicherung in den Membranen von Wasserpflanzen; ebenda, 128. Bd., 1. H., 1919.

[2] Vgl. auch Nathansohn, Über die Bedingungen der Kohlensäureassimilation in natürlichen Wässern, insbesondere im Meere. Ber. der mathem.-phys. Klasse der kgl. sächs. Ges. der Wiss. Leipzig. LIX. Bd., 1907. — Ferner auch: Stoffwechsel der Pflanzen. Leipzig 1910.

muß deshalb annehmen, daß bei dem Zustandekommen dieser alkalischen Reaktion noch andere Umstände mitspielen.

Aus der Beobachtung, daß die Rotfärbung nicht nur im Leitungswasser, sondern auch im Regenwasser entstand (bei *Elodea* und *Ceratophyllum*), daß ferner bei *Chara* auch in Lösungen von Calciumnitrat, Calciumsulfat, Calciumacetat und Calciumchlorid eine Abscheidung von kohlensaurem Kalk eintrat und schließlich aus der Entfärbung eines auf der Oberfläche von Wasserpflanzen erzeugten Niederschlages von Berlinerblau hat nun Hassack den von Pfeffer[1] übernommenen Schluß gezogen, daß submerse Wasserpflanzen im Licht Alkali, und zwar vermutlich kohlensaures Alkali ausscheiden.

Versucht man nun, diese Annahme einer Erklärung des Anstieges der Leitfähigkeit im intensiven Licht zugrundezulegen, so stößt man schon bei näherer Betrachtung des Kurvenverlaufes auf Schwierigkeiten. Wollte man sich schon mit dem steilen und eine außerordentlich rasche Abgabe des fraglichen Stoffes voraussetzenden Anstieg bei zunehmender Lichtintensität abfinden, so bliebe der ebenso rasche Abfall bei eintretender Dunkelheit ein Rätsel, man müßte denn annehmen, daß die Substanz, ebenso rasch wie sie abgegeben wurde, von der Pflanze wieder aufgenommen wird. Sieht man von dieser unwahrscheinlichen Voraussetzung ab, so müßten die Diagramme einen stufenweisen Anstieg des Leitvermögens erkennen lassen, die Minima der aufeinanderfolgenden Versuchstage müßten immer höher zu liegen kommen. Doch nichts davon ist der Fall, im Gegenteil, die Minima liegen in den meisten Versuchen von Tag zu Tag tiefer (vgl. z. B. Fig. 2).

Immerhin mußte der soeben besprochenen Alkalibildung im Lichte und deren Zusammenhang mit den Schwankungen des Leitvermögens im weiteren Verlaufe der Untersuchungen die größte Aufmerksamkeit gewidmet werden. Da nun weder das Leitvermögen der Lösung noch auch die Lebensfähigkeit der *Elodea* durch einen geringen Zusatz alkoholischer Phenolphtaleinlösung merklich beeinflußt werden, wurden den Versuchslösungen in vielen Fällen von vornherein 2 Tröpfchen des Indikators aus einer kapillar ausgezogenen Pipette zugefügt und so ein bequemes Beobachten des Auftretens der Reaktion ermöglicht.

Für die exakte Prüfung der hier interessierenden Fragen war es vor allem nötig, Versuchspflanzen zu verwenden, welche von dem ihnen anhaftenden Kalkniederschlag befreit worden waren. Denn da sich von $CaCO_3$ auch in kohlensäurefreiem Wasser bei Zimmertemperatur 13 *mg* im Liter lösen und diese Lösung gegen Phenolphtalein alkalisch reagiert, so muß bei Verwendung nicht gereinigter Pflanzen eine Beeinflussung sowohl des Leitvermögens wie auch der Reaktion eintreten. Es gelang auch (wenn auch nicht

[1] Pflanzenphysiologie, I, p. 115.

so rasch, wie Hassack es angibt, aber immerhin in etwa 24 Stunden bei nicht sehr stark inkrustierten Pflanzen) die *Elodea*-Sprosse durch Einleiten eines kräftigen CO_2-Stromes bei wiederholtem Wassserwechsel gänzlich von Kalk zu befreien.[1]

Um die Temperatur und Lichtintensität leichter konstant halten zu können, wurde der größte Teil der den folgenden Ausführungen zugrundeliegenden Versuche in der Dunkelkammer vor einer 100-kerzigen Metallfadenlampe ausgeführt. Die Kölbchen waren in etwa 20 *cm* Entfernung auf einer weißen Unterlage im Kreise um die Lampe aufgestellt, mitunter befand sich hinter den Kölbchen noch ein Schirm aus weißem Karton zur Verstärkung der Lichtintensität. Wo es wünschenswert erschien, die Wirkung der Wärmestrahlung der Lampe herabzusetzen, wurden die Versuche in ein Wasserbad (große weiße Porzellanschale) eingestellt.

Versuche in destilliertem Wasser und in künstlichen Elektrolytlösungen.

Findet im Lichte die Ausscheidung eines Elektrolyten statt, so müßte sie im destillierten Wasser am deutlichsten zum Ausdruck kommen, da hier eine Kompensierung der Erscheinung durch die etwaige Aufnahme irgendwelcher gelöster Stoffe ausgeschlossen ist. Es wurde deshalb je ein sorgfältig von Kalk befreiter, etwa fingerlanger Sproß von *Elodea* in 100 cm^3 destilliertes Wasser gebracht und zwei der so adjustierten Kölbchen vor der Lampe, zwei im Dunkeln aufgestellt. Außerdem wurden, um einerseits den Einfluß der Anwesenheit von $CaCO_3$ zu prüfen, andrerseits zur Kontrolle der Assimilationsfähigkeit und Lebensfrische der verwendeten, von Kalk befreiten Sprosse noch folgende Parallelversuche eingeleitet. 4 Kölbchen mit destilliertem Wasser + einer Aufschwemmung von gefälltem $CaCO_3$ bis zur deutlichen Trübung der Flüssigkeit (je zwei im Licht und im Dunkeln); 4 Kölbchen mit destilliertem Wasser + 10 cm^3 einer konzentrierten $Ca(HCO_3)_2$-Lösung (je zwei im Licht und im Dunkeln).[2] Jedem Kölbchen waren 2 Tröpfchen Phenolphtaleinlösung zugesetzt worden.

Tabelle I enthält die gemessenen Leitfähigkeitswerte und den durch Zeichen veranschaulichten Ausfall der Phenolphtaleinreaktion (— farblos, + beginnende Rötung, + + rosa, + + + rot).

---

[1] Die Kontrolle, ob die Reinigung wirklich vollständig gelungen ist, wird am einfachsten durch Leitfähigkeitsmessungen bewerkstelligt. Sobald nach längerem Durchleiten von CO_2 das Leitvermögen nicht mehr steigt, muß aller Kalk in Lösung gegangen sein. Ein allzulanger Aufenthalt in Wasser, das mit CO_2 gesättigt ist, wirkt auf *Elodea* schädlich. Es ist deshalb zweckmäßig, das Waschen nicht länger als unbedingt nötig auszudehnen.

[2] Die konzentrierte Calciumbicarbonatlösung wurde durch längeres Einleiten von CO_2 in eine Aufschwemmung von gefälltem kohlensaurem Kalk gewonnen.

Tabelle 1.

Temperatur der Lichtversuche 22 bis 24°, der Dunkelversuche 18 bis 19°.

Je ein kalkfreier *Elodea*-Sproß.

Dunkelkammer, Lampenlicht	1. Destilliertes Wasser				2. Destilliertes Wasser + $CaCO_3$-Aufschwemmung				3. Destilliertes Wasser + $Ca(HCO_3)_2$-Lösung			
	licht		dunkel		licht		dunkel		licht		dunkel	
Datum	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	Phenolphtaleinreaktion	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	Phenolphtaleinreaktion	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	Phenolphtaleinreaktion	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	Phenolphtaleinreaktion	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	Phenolphtaleinreaktion	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	Phenolphtaleinreaktion
22. August 1920	0·03	—	0·04	—	0·39	—	0·39	—	1·40	—	1·40	—
23. » 1920	0·02	—	0·05	—	0·41	+++	0·76	—	1·22	++	1·42	—
24. » 1920	0·02	—	0·05	—	0·35	+++	1·06	—	0·63	+++	1·41	—
25. » 1920	0·02	—	0·05	—	0·33	+++	1·34	—	0·39	+++	1·42	—
26. » 1920	0·03	—	0·05	—	0·33	+++	1·47	—	0·32	+++	1·41	—

Auf die Wiedergabe der bis auf unwesentliche Einzelheiten vollständig übereinstimmenden Kontrollversuche wurde der Übersichtlichkeit halber verzichtet.

Aus diesem mehrfach wiederholten Versuche geht somit klar hervor, daß im destillierten Wasser bei Verwendung kalkfreier Sprosse sowohl im Lichte wie im Dunkeln jede Alkalibildung unterbleibt und daß keine Erhöhung des Leitvermögens eintritt.[1] Es fand im Gegenteil an den ersten Versuchstagen eine geringe, wohl auf den Verbrauch der im Wasser absorbiert gewesenen CO_2 zurückzuführende Abnahme statt. Versuche mit Regenwasser, in analoger Weise durchgeführt, hatten dasselbe Ergebnis.

Es treten somit aus gesunden *Elodea*-Sprossen nicht einmal Spuren von Elektrolyten aus, ein im ersten Augenblick überraschender Befund, wenn man bedenkt, daß sich die Pflanzen im destillierten Wasser nicht unter natürlichen Bedingungen befinden und die große osmotische Differenz die Abgabe von Stoffen eher fördern müßte. Man könnte vielleicht einwenden, daß die von Hassack angenommene Alkaliabscheidung nur bei lebhafter Assimilationstätigkeit festzustellen ist. Deshalb wurde in das Kontrollkölbchen nach dreitägiger Versuchsdauer Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Es trat sofort eine lebhafte Abscheidung von Sauerstoffblasen aus der Schnittfläche des Sprosses auf, ein Beweis, daß die Assimilationsfähigkeit in keiner Weise gestört war. Die durch das Einleiten von CO_2 auf 0·33 gestiegene Leitfähigkeit sank innerhalb 24 Stunden wieder auf 0·06, ohne daß am Abschluß des Versuches die geringste Rotfärbung der Flüssigkeit eingetreten wäre.

Der Lichtversuch der Reihe 2 dagegen, wo kohlensaurer Kalk hinzugefügt und so gewissermaßen der von der Pflanze entfernte Kalkniederschlag wieder ersetzt worden war, zeigt bald das Auftreten der Phenolphtaleinreaktion in voller Intensität. Die Leitfähigkeit stellte sich gegen Schluß des Versuches auf einen Wert ein, der nur wenig höher ist als jener der konzentrierten $CaCO_3$-Lösung, deren $K_{18} \cdot 10^4 = 0 \cdot 29$ ist.[2] Im Dunkelversuch steigt das Leitvermögen sehr rasch an, infolge der Auflösung des Kalkes durch die Atmungskohlensäure.

In der Bicarbonatlösung (Reihe 3) kommt im Licht die rasche Assimilation der Bicarbonatkohlensäure deutlich zum Ausdruck.[3]

---

[1] Gesunde, nicht mit absterbenden Teilen behaftete Sprosse vorausgesetzt!

[2] Daß $CaCO_3$-Aufschwemmungen unter dem Einfluß von *Elodea* häufig höhere Leitfähigkeitswerte annehmen, wird später noch erörtert und durch Beispiele belegt werden.

[3] Bemerkenswert ist, daß der Abfall am ersten Tage nur gering war und erst am zweiten Tage sein Maximum erreichte, eine Beobachtung, welche ich bei künstlich hergestellten Bicarbonatlösungen häufig machen konnte und die darauf zurückzuführen sein dürfte, daß sich die Pflanze an die künstliche Nährlösung nur allmählich anpaßt.

Der Abfall geht im vorliegenden Versuch und auch sonst häufig bis zur Leitfähigkeit der konzentrierten $CaCO_3$-Lösung herunter, es wird also das Bicarbonat durch die Tätigkeit der Pflanze restlos gespalten.

Die Anwesenheit von kohlensaurem Kalk bedingt auch hier, wie in der Reihe 2, das Auftreten der alkalischen Reaktion. Im Dunkelversuch bleibt aus denselben Gründen wie im destillierten Wasser die Leitfähigkeit unverändert.

Das gleiche Ergebnis zeitigten Versuche, bei denen anstatt des destillierten Wassers sehr verdünnte Lösungen unschädlicher Neutralsalze zur Anwendung kamen. Es wurden 0·001-normale Verdünnungen von $CaNO_3$, $CaSO_4$, $CaCl_2$, KNO_3, KCl geprüft. Auch hier trat in den reinen Salzlösungen keine Rotfärbung mit Phenolphtalein auf, wohl aber bei Zusatz von Calciumcarbonat, beziehungsweise Bicarbonat.

Es erscheint somit das Auftreten der alkalischen Reaktion in den Kulturflüssigkeiten an das Vorhandensein von $CaCO_3$ gebunden.

Dieser Befund steht scheinbar im Widerspruch mit den Beobachtungen Hassack's. Die Phenolphtalein-Reaktion in seinen Versuchen mit *Elodea* und *Ceratophyllum* ist wohl mit Sicherheit auf den diesen Pflanzen anhaftenden Kalkniederschlag zurückzuführen. Sie tritt auch im destillierten Wasser stets ein, wenn man nicht gereinigte Sprosse verwendet, und Hassack gibt nicht an, die Versuchspflanzen in diesem Falle von Kalk befreit zu haben.

Anders steht es mit jenen Experimenten, wo *Chara*, von ihrer Kalkinkrustierung befreit, in 0·1 % (also ziemlich konzentrierten) Lösungen verschiedener Kalksalze (vgl. oben) die Bildung eines neuen Niederschlages von $CaCO_3$ erkennen ließ, dessen Entstehung Hassack auf die in Frage stehende Alkaliabscheidung zurückführt. Ich habe *Chara* nicht untersucht und kann daher zu diesen Befunden nicht Stellung nehmen. Immerhin scheint mir die im folgenden mitgeteilte Beobachtung eine Brücke zu Hassack's Versuchsergebnissen zu bilden.

Nimmt man nämlich zu den oben besprochenen Versuchen nicht 0·001-normale, sondern konzentriertere, etwa 0·01-normale Elektrolytlösungen, so tritt bei den verwendeten Calciumsalzen eine merkwürdige Erscheinung auf. Schon etwa eine Stunde nach Einstellung des Versuches entsteht zuerst in den Blattwinkeln, dann aber auf der ganzen Oberseite der Blätter ein scharf umgrenztes rotes Wölkchen,[1] welches bei ruhigem Stehen tagelang unverändert bleibt, beim Schütteln aber völlig verschwindet, ohne eine allgemeine

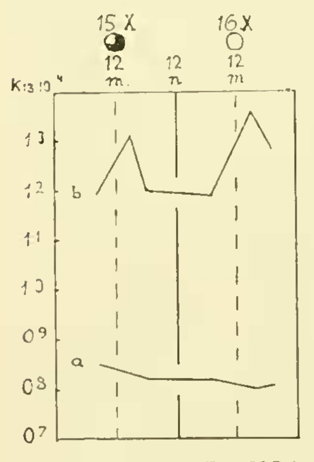
[1] Bemerkenswert ist, daß die beschriebenen roten Wölkchen nur auf der Oberseite der Blätter auftreten, ganz unabhängig von der Stellung, welche der Sproß zum Licht einnimmt. Es scheint also bei dem nur zweischichtigen Blatt von *Elodea* eine physiologische Differenzierung zwischen Ober- und Unterseite zu bestehen. Es

Rötung der Flüssigkeit zu hinterlassen. Erst nach langem Stehen, inbesondere von Versuchen, welche dem Wechsel von Tag und Nacht ausgesetzt waren, konnte eine nicht sehr intensive diffuse Rotfärbung festgestellt werden. In Lösungen von KNO_3 und KCl tritt keine Spur dieser Erscheinung auf.

Es vermag also *Elodea* in Lösungen von Kalksalzen auch bei Ausschluß von $CaCO_3$ eine allerdings geringfügige und lokal begrenzte alkalische Reaktion hervorzurufen. Auf die Deutung dieser Erscheinung werden wir später noch zurückzukommen haben.

Es muß nun die Frage aufgeworfen werden, ob ein Zusammenhang besteht zwischen dem Auftreten der alkalischen Reaktion und den hier behandelten täglichen Schwankungen der Leitfähigkeit, beziehungsweise ob die letzteren unter denselben Bedingungen auftreten, wie die erstere.

Durch zahlreiche Versuche konnte diese Frage in bejahendem Sinne beantwortet werden. Es zeigte sich, daß auch der Anstieg des Leitvermögens im Licht und der darauf folgende Abfall bei Verdunkelung durch die Anwesenheit von $CaCO_3$ bedingt ist, gleichgültig, ob im übrigen destilliertes Wasser oder verdünnte Lösungen neutraler Elektrolyte angewendet wurden.



a: 0·0008 norm. $Ca(NO_3)_2$
b: 0·0008 norm. $Ca(NO_3)_2$ + $CaCO_3$ Aufschwemmung

Fig. 3.

Als Beispiel sei der in Fig. 3 graphisch wiedergegebene Versuch angeführt, welcher im Glashause in der früher beschriebenen Weise aufgestellt war. Als Kulturflüssigkeit wurde einerseits eine sehr verdünnte, zirka 0·0008-normale Lösung von Calciumnitrat, andrerseits dieselbe Lösung mit einem Zusatz von $CaCO_3$-Aufschwemmung verwendet.

Das Ergebnis ist eindeutig: Die reine $Ca(NO_3)_2$-Lösung zeigt keine Leitfähigkeitsschwankungen, der Zusatz von $CaCO_3$ jedoch läßt diese sehr deutlich hervortreten.

Wenn wir somit beim Rückblick auf die bisher mitgeteilten Versuchsergebnisse sehen, daß aus gesunden *Elodea*-Sprossen irgendwelche Elektrolyte nicht austreten, daß ferner sowohl der Anstieg der Leitfähigkeit im Licht als auch das Auftreten der alkalischen Reaktion in der Kulturflüssigkeit nur dann stattfindet, wenn Carbonate, in unserem Falle Calciumcarbonat, anwesend sind, so liegt der Gedanke nahe, die Ursache dieser Erscheinungen in Veränderungen zu suchen, welche

sei im Zusammenhang damit darauf hingewiesen, daß auch die Kalkablagerung vornehmlich auf der Blattoberseite erfolgt, ebenso wie auch die von Molisch beobachtete Ausfällung von Manganoxyd. (Über lokale Membranfärbung durch Manganverbindungen bei einigen Wasserpflanzen. Diese Sitzungsber., 118. Bd., Abt. I. 1909, p. 1.)

durch den Kohlensäurehaushalt der Pflanze, insbesondere durch den bei der Assimilation stattfindenden Entzug von CO_2 in der Lösung hervorgerufen werden.

Diese Annahme wurde zunächst noch durch folgende Beobachtung gestützt: Entfernt man aus einer auf der Höhe des Lichtmaximums der Leitfähigkeit stehenden Lösung die Pflanze und läßt die Flüssigkeit offen an der Luft stehen, so tritt, wenn auch langsamer, derselbe Abfall des Leitvermögens ein, wie er bei Verdunkelung der Versuche beobachtet wurde. Dasselbe geschieht, wenn man eine solche Lösung nur 2 Minuten kräftig mit Luft schüttelt, oder noch rascher, wenn man CO_2 einleitet. Ja es genügt, das Gas 5 bis 10 Sekunden lang gegen die unberührte Oberfläche der Lösung ausströmen zu lassen, um beim Umrühren einen vollständigen Abfall des Leitvermögens herbeizuführen. Auch Einblasen von Atemluft wirkt naturgemäß in derselben Weise.

Es erscheint somit erwiesen, daß es die Wirkung der bei der Pflanzenatmung freiwerdenden Kohlensäure ist, welche in unserem Ausgangsversuch die Abnahme des Leitvermögens bei Verdunkelung bewirkte und es bewährte sich das künstliche Einleiten dieses Gases (am einfachsten wohl durch Einblasen von Atemluft) als sehr bequemes Mittel, diese Erscheinung jederzeit nach Belieben hervorzurufen und bei Versuchen mit künstlichem Licht die umständliche und, wegen des leichten Verpassens des richtigen Zeitpunktes für die Beobachtung, auch wenig verläßliche Methode der Verdunkelung zu umgehen.

Der Vorgang bei den weiter unten besprochenen Versuchen war nun folgender: Nachdem die Lösung aus dem Versuchskölbchen in das zur Messung bestimmte zylindrische Gefäß vorsichtig abgefüllt und die erste Bestimmung des Leitvermögens vollendet war, wurde aus einer Glaskapillare mit Unterbrechungen Atemluft eingeblasen und der Widerstand fortlaufend kontrolliert. Die sofort eintretende Abnahme der Leitfähigkeit kommt an einem bestimmten Punkte zum Stillstand und sobald dieses Minimum erreicht war, wurde die neuerliche Ablesung vorgenommen. Die Differenz der beiden Bestimmungen ergibt dann die Größe des Abfalles, wie er auch durch Verdunkelung hervorgerufen worden wäre. Bei noch weiterem Einblasen von Luft steigt die Leitfähigkeit allmählich wieder an, infolge der Dissoziation der nun in Lösung befindlichen freien CO_2. Gleichzeitig mit der Abnahme des Leitvermögens blaßt die durch Phenolphtalein hervorgerufene Rotfärbung allmählich ab und das Minimum von $\varkappa_{18}$ fällt ungefähr mit der völligen Entfärbung zusammen.

Die sehr zahlreichen, auf diesem Wege gewonnenen Beobachtungen bestätigten zunächst die früheren Ergebnisse. In destilliertem Wasser oder in verdünnten Lösungen von Neutralsalzen konnte, wie die Tabellen 2 und 3 erkennen lassen, weder ein Abfall des Leitvermögens hervorgerufen werden noch trat alkalische

Reaktion ein. Beide Erscheinungen zeigten sich nur in jenen Versuchen, denen $CaCO_3$ in irgendeiner Form zugesetzt war.

Tabelle 2.

Dunkelkammer, Lampenlicht März 1921 Tag und Stunde	Destilliertes Wasser 2 Sprosse *Elodea*, $CaCO_3$-frei		
	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	nach Einleiten von CO_2	Phenolphtal.-Reaktion
3., 11h vormittags	0·022	0·028	—
6h nachmittags	0·024	0·040	—
5., 11h vormittags	0·057	0·066	—

Tabelle 3.

Dunkelkammer, Lampenlicht 1921 Monat, Tag und Stunde	$Ca(NO_3)_2$ zirka 0·00045-normal 3 Sprosse *Elodea*, $CaCO_3$-frei		
	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	nach Einleiten von CO_2	Phenolphtal.-Reaktion
27. Februar, 2h nachmittags	0·487	0·489	—
28. « 10h vormittags	0·439	0·439	—
1. März, 2h nachmittags	0·363	0·372	—
2. » 11h vormittags	0·336	0·348	—

Um die Frage zu entscheiden, ob die erörterten Leitfähigkeitsschwankungen von der Anwesenheit von festem $CaCO_3$ abhängen oder ob sie auch in der Lösung allein auftreten, wurden in dem in Tabelle 4 wiedergegebenen Versuch je zwei von Kalk vollständig befreite *Elodea*-Sprosse einerseits in einer klar filtrierten Lösung,[1] andrerseits in einer deutlich getrübten Aufschwemmung von $CaCO_3$ in der Dunkelkammer dem Lampenlicht ausgesetzt.

Es zeigt sich, daß auch in der Lösung die Leitfähigkeitsabnahme hervorgerufen werden kann, wenn auch in geringerem Umfange als in der Aufschwemmung. Auf die allmähliche Abnahme von $\varkappa_{18}$ in der Lösung im Verlaufe des Versuches werde ich später noch zurückkommen.

[1] Daß die Lösung am Beginn des Versuches einen etwas höheren Leitfähigkeitswert hat als er der konzentrierten Lösung von rechtswegen zukommen soll (vgl. p. 84), dürfte darauf zurückzuführen sein, daß infolge der im destillierten Wasser stets absorbierten CO_2, dessen Lösungsfähigkeit größer war. Für unseren Versuch ist dies jedoch belanglos.

Tabelle 4.

Dunkelkammer, Lampenlicht März 1921 Tag u. Stunde	Filtrierte Lösung von $CaCO_3$			Unfiltrierte Aufschwemmung von $CaCO_3$		
	$\varkappa_{18} . 10^4$	Abnahme nach Einleiten von CO_2 um:	Phenolphtalein-Reaktion	$\varkappa_{18} . 10^4$	Abnahme nach Einleiten von CO_2 um:	Phenolphtalein-Reaktion
9., 5^h n.	0·391	.	+	0·398	.	++
10., 5^h n.	0·345	0·038	++	0·426	0·056	+++
11., 3^h n.	0·348	0·048	++	0·496	0·086	+++
12., 3^h n.	0·318	0·036	++	0·503	0·095	+++
13., 11^h v.	0·287	0·033	++	0·461	0·096	+++
14., 6^h n.	0·205	0·011	+	0·406	0·062	+++
15., 6^h n.	0·145	0·005	+	0·420	0·053	+++
18., 6^h n.	0·050	—	—	.	.	.

Die Tabellen 5 und 6 geben Versuche bei künstlichem Licht wieder, welche unternommen wurden, um den Beginn und das Ausmaß der Leitfähigkeitsschwankung sowie deren Zusammenhang mit der Entstehung der alkalischen Reaktion[1] (Tab. 6) zu studieren. Es gelangten zu diesem Zwecke Lösungen mit steigendem Calciumbicarbonatgehalt zur Anwendung und die Zahlenreihen enthalten (wie schon in Tabelle 4) einerseits $\varkappa_{18} . 10^4$ der ungestörten Lösung, andrerseits den Leitfähigkeitsabfall (die Differenz der beiden gemessenen Werte) nach Einblasen von CO_2. Den Versuchen der Tabelle 6 waren je 2 Tröpfchen Phenolphtaleinlösung zugesetzt, der Ausfall der Reaktion ist in der dritten Kolumne der einzelnen Beobachtungsreihen angegeben. Nebenbei sei noch bemerkt, daß die *Elodea*-Sprosse der in der Tabelle 6 wiedergegebenen Versuche nicht von Kalk befreit worden waren, da diese Maßnahme bei Verwendung von Lösungen, welche von Haus aus $CaCO_3$ enthalten, überflüssig erscheint. Die Temperatur betrug in allen diesen Versuchsreihen 16 bis 18°.

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden: Das Auftreten der Leitfähigkeitsschwankung hängt vom Bicarbonatgehalt insofern ab, als die Erscheinung erst dann auftritt, wenn das Bicarbonat schon zum größten Teile verbraucht ist. Während die Messungen in der $CaCO_3$-Aufschwemmung die Leitfähigkeitsabnahme beim Einblasen von Atemluft schon wenige Stunden

[1] Es wäre eine verlockende und vielversprechende Aufgabe, durch exakte Bestimmungen der OH-Ionenkonzentration die hier nur angedeuteten Veränderungen näher zu studieren. Vgl. das Buch von Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration.

Tabelle 5.

Je zwei Sprosse von $CaCO_3$ befreite *Elodea*. Destilliertes Wasser mit Zusatz von:

Dunkelkammer, Lampenlicht	$CaCO_3$-Aufschwemmung		5 cm^3 $Ca(HCO_3)_2$-Lösung		10 cm^3 $Ca(HCO_3)_2$-Lösung		20 cm^3 $Ca(HCO_3)_2$-Lösung		30 cm^3 $Ca(HCO_3)_2$-Lösung	
März 1921 Tag und Stunde	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	— Abnahme nach Einleiten von CO_2	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	— Abnahme nach Einleiten von CO_2	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	— Abnahme nach Einleiten von CO_2	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	— Abnahme nach Einleiten von CO_2	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	— Abnahme nach Einleiten von CO_2
19., 6h nachmittags . . .	0·296	—	0·814	—	1·53	—	2·99	—	4·27	—
20., 10h vormittags	0·537	0·124	0·660	0·072	0·785	0·014	1·33	—	2·09	—
22., 11h vormittags	0·480	0·112	0·586	0·162	0·368	0·086	0·553	0·185	0·563	0·128
23., 3h nachmittags . . .	0·388	0·067	0·513	0·172	0·338	0·090	0·517	0·183	0·566	0·149

Tabelle 6.

Zwei Sprosse *Elodea*. Destilliertes Wasser mit Zusatz von:

Dunkelkammer, Lampenlicht, März 1921, Tag und Stunde	$CaCO_2$-Aufschwemmung			5 cm^3 $Ca(HCO_3)_2$-Lösung			10 cm^3 $Ca(HCO_3)_2$-Lösung			20 cm^3 $Ca(HCO_3)_2$-Lösung			30 cm^3 $Ca(HCO_3)_2$-Lösung		
	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	Abnahme nach Einleiten von CO_2	Phenolphtalein-Reaktion	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	Abnahme nach Einleiten von CO_2	Phenolphtalein-Reaktion	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	Abnahme nach Einleiten von CO_2	Phenolphtalein-Reaktion	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	—Abnahme nach Einleiten von CO_2	Phenolphtalein-Reaktion	$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	Abnahme nach Einleiten von CO_2	Phenolphtalein-Reaktion
15., 6h n.	0·302	—	—	0·883	—	—	1·67	—	—	3·18	—	—	4·66	—	—
16., 10h v.	0·584	0·140	+++	0·640	0·085	+++	0·896	—	++	2·87	—	+	3·86	—	—
16., 6h n.	0·663	0·167	+++	0·540	0·109	+++	0·636	0·102	+++	1·95	—	++	2·70	—	—
17., 11h v.	0·618	0·186	+++	0·537	0·154	+++	0·540	0·140	+++	0·610	0·066	+++	0·750		++
18., 6h n.	0·568	0·171	+++	0·442	0·116	+++	0·442	0·112	+++	0·541	0·121	+++	0·612	0·107	+++

Zu Tabelle 6.

März 1921 Tag und Stunde	Die verwendeten $Ca(HCO_3)_2$-Lösungen ohne *Elodea* $\varkappa_{18} \cdot 10^4$			
	5 cm^3	10 cm^3	20 cm^3	30 cm^3
15., 6^h nachmittags .	0·918	1·71	3·27	4·76
16., 10^h vormittags . .	0·921	1·70	3·28	4·79
16., 6^h nachmittags .	0·931	1·68	3·27	4·72
17., 11^h vormittags . .	0·931	1·67	3·22	4·43
18., 6^h nachmittags .	0·934	1·65	3·13	3·48

nach Einstellung des Versuches im vollen Umfange zeigten, trat dies in den Kölbchen mit Bicarbonatzusatz erst auf, wenn $\varkappa_{18} \cdot 10^4$ auf einen sehr niedrigen Wert (etwa 0·7) gesunken war.

Die Größe des Abfalles weist wohl in den verschiedenen Versuchen bedeutende Differenzen auf. Doch hängen diese offenbar nicht von der Lösung, sondern vom individuellen Zustand der Pflanzen ab. Sie ist in der bicarbonatfreien $CaCO_3$-Aufschwemmung von demselben Ausmaß wie in jenen Kölbchen, wo auf Kosten des zugesetzten Bicarbonats kräftige Assimilation eingetreten war. Ganz übereinstimmend mit dem sich täglich wiederholenden Lichtanstieg der Leitfähigkeitskurve in Fig. 1 sehen wir auch hier in den Kalkaufschwemmungen $\varkappa_{18}$ am Beginn der Versuche kräftig wachsen.

Der Beginn der Rotfärbung bei Zusatz von Phenolphtalein fällt mit jenem der Leitfähigkeitsschwankung keineswegs zusammen, sondern die alkalische Reaktion wird schon viel früher, bei noch recht bedeutendem Bicarbonatgehalt bemerkbar. Dies ist jedoch auf Grund der durch die Assimilation der freien CO_2 verursachten Gleichgewichtsstörung (vgl. p. 80) unschwer zu verstehen. Intensiv wird die Rotfärbung jedoch erst dann, wenn auch die Leitfähigkeitsschwankung eintritt, eine Tatsache, welche neuerdings für den Zusammenhang beider Erscheinungen spricht.

Wenn nun, wie aus allen diesen Feststellungen hervorgeht, der Lichtanstieg des Leitvermögens in unseren Kulturlösungen durch Einleiten von Kohlensäure vollständig wieder rückgängig gemacht werden kann, so ist der Schluß berechtigt, daß es andrerseits der Entzug von CO_2 durch die Pflanze ist, welcher in den Lösungen Veränderungen hervorruft, die mit einer Erhöhung der Leitfähigkeit verbunden sind.

Freie CO_2 kommt dabei nicht in Betracht und es kann sich daher nur um die in den Carbonaten, beziehungsweise Bicarbonaten gebundene Kohlensäure handeln, und Gegenstand der folgenden

Überlegung soll es sein, zu zeigen, in welcher Weise auf diesem Wege eine Erhöhung des Leitvermögens möglich ist.

Eine Steigerung von $\varkappa_{18}$ einer Lösung bei unveränderter Äquivalentkonzentration (η) ist nur dann möglich, wenn die gelösten Elektrolyte in Verbindungen von höherem Äquivalentleitvermögen Λ übergeführt werden $\left(\text{da } \Lambda = \frac{\varkappa_{18}}{\eta}\right)$. Bekanntlich ist das Leitvermögen eines Elektrolyten durch die Beweglichkeit seiner Ionen bedingt und das Äquivalentleitvermögen stellt sich geradezu als die Summe der Beweglichkeiten des Anions und des Kations dar ($\Lambda = l_A + l_K$); vgl. Kohlrausch, p. 101.

Nun schwanken die Beweglichkeiten der Ionen der meisten Neutralsalze nur innerhalb geringer Grenzen und die Äquivalentleitvermögen dieser Elektrolyte weisen keine sehr großen Differenzen auf, sie liegen bei Verdünnungen von etwa 0·001 um die Zahl 110 herum. Ganz anders verhalten sich jedoch jene Verbindungen, bei deren Dissoziation $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen auftreten. Hier ist das Äquivalentleitvermögen unverhältnismäßig größer, da die Beweglichkeiten sowohl der Wasserstoff- wie auch der Hydroxylionen jene der Anionen und Kationen der Neutralsalze bei weitem übersteigen.[1]

Da nun in unseren Versuchslösungen ein Überwiegen der H-Ionen in Anbetracht der alkalischen Reaktion ausgeschlossen ist, so kann die Erhöhung des Leitvermögens im Licht nur durch eine Vermehrung der OH'-Ionen herbeigeführt worden sein.

Es entsteht nun die Frage, ob und inwieweit in den geschilderten Versuchen eine Vermehrung der Hydroxylionen eintreten kann. Bekanntlich sind die Carbonate als Salze einer schwachen Säure mit einer starken Base in wässeriger Lösung hydrolysiert, d. h. sie treten mit den $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen des Wassers in folgender Weise in Reaktion:[2]

$$K_2CO_3 + HOH \rightleftarrows 2\,K^{\cdot} + HCO_3' + OH'.$$

---

[1] Als Beleg seien aus der von Kohlrausch mitgeteilten Tabelle der Ionenbeweglichkeiten folgende Zahlen gegenübergestellt:

In 0·001-normaler Lösung

Ca	48	CO_3	69
H	314	OH	171

Demnach ergibt sich das Äquivalentleitvermögen von

$$CaCO_3 = 117,$$
$$Ca(OH)_2 = 219.$$

[2] Vgl. Kniep: Photosynthese im Handwörterbuch der Naturwissenschaften.

Die Hydrolyse und somit auch die Hydroxylionenkonzentration ist bei den Carbonaten erheblich stärker als bei den Bicarbonaten und deshalb haben auch, bei gleicher Äquivalentkonzentration, erstere ein höheres Leitvermögen als letztere. Leitet man z. B. in eine 0·001-norm. K_2CO_3-Lösung Kohlensäure ein, so sinkt nach Maßgabe des gebildeten Bicarbonats $\varkappa_{18}$ rasch von 1·33 auf etwa 1·05.[1] Bei noch größerer Verdünnung wird die Schwankung naturgemäß entsprechend kleiner. So ist für die konzentrierte, d. h. 13 *mg* = 0·00026 Äquivalente im Liter enthaltende Lösung von $CaCO_3$ (gefällt) $\varkappa_{18} . 10^4 = 0 \cdot 29$. Das Leitvermögen der äquivalenten Lösung von $Ca(HCO_3)_2$ wurde empirisch durch Verdünnung von Bicarbonatlösungen bekannten Ca-Gehaltes und Interpolation mit etwa 0·22 bestimmt und die Differenz Carbonat—Bicarbonat beträgt somit 0·07. Praktisch fand ich jedoch — durch Einleiten von CO_2 in mit aller Sorgfalt unter Ausschluß der atmosphärischen Kohlensäure hergestellten Lösungen — nur 0·05 im Maximum.

Wenn nun in unseren Versuchen infolge der Assimilationstätigkeit der *Elodea* das ursprünglich in Lösung befindliche Calciumbicarbonat in Carbonat übergeführt wird, so bedeutet schon dieser Vorgang einen Anstieg des Äquivalentleitvermögens und man könnte auf Grund dessen die Zunahme von $\varkappa_{18}$ im intensiven Lichte teilweise erklären, insoweit nämlich, als sie das durch die soeben mitgeteilten Zahlen gegebene Maß nicht übersteigt.

Wir sehen aber, daß die Größe der Schwankung nur in selteneren Fällen unterhalb dieses durch die Überführung von Carbonat in Bicarbonat bedingten Wertes von 0·07 gelegen ist. Meist ist sie viel bedeutender und beträgt schon im Lampenlicht das doppelte bis dreifache, im direkten Sonnenlichte das fünf- bis sechsfache. Ich verweise da auf das Maximum der täglichen Schwankung im Diagramm Fig. 1 mit 0·36, das aber noch nicht den größten beobachteten Wert darstellt. So verursachte in einem anderen Versuch ein *Elodea*-Sproß in Bachwasser nach vollzogener Spaltung des Bicarbonats an drei aufeinanderfolgenden Tagen Leitfähigkeitsunterschiede von 0·39, 0·43, 0·41 ($. 10^{-4}$). Selbst wenn man annimmt, daß in den Versuchen aus irgendwelchen Gründen übersättigte Lösungen von $CaCO_3$ entstehen könnten, so würde die Schwankung nach den gemessenen Leitfähigkeiten im äußersten Falle nur etwa 0·10 bis 0·14 betragen.[2]

---

[1] Nach Kohlrausch (p. 92) bereitet die exakte Bestimmung des Leitvermögens der Carbonate in äußerster Verdünnung (etwa über 0·001 hinaus) infolge des Einflusses minimalster Verunreinigungen des destillierten Wassers Schwierigkeiten. Doch ist die dadurch bedingte Ungenauigkeit viel zu gering, um im Vergleich zu den großen Schwankungen der hier behandelten Versuche ins Gewicht zu fallen.

[2] Man könnte vielleicht einwenden, daß der so außerordentlich intensive Lichtanstieg in natürlichen Wässern nicht allein durch die Bildung von Calciumcarbonat, sondern durch das Zusammenwirken aller im Wasser vorhandenen Carbonate bedingt sein und daher einen größeren Wert erreichen könnte. Wie die Analyse des Lunzer Seewassers zeigt, käme hier nur noch $MgCO_3$ in Betracht, da Alkalien

Wir kommen also mit dieser Erklärung bei weitem nicht aus und es muß daher die Hydroxylionenkonzentration in den Versuchslösungen eine bedeutend größere sein, als sie durch die Hydrolyse der vorhandenen Carbonate verursacht sein könnte.

Tatsächlich findet man ebensogroße Schwankungen, wie sie unter dem Einfluß der Pflanze eintreten, oder noch bedeutendere, nur noch beim Einleiten von Kohlensäure in Hydroxydlösungen [z. B. $Ca(OH)_2$] von entsprechender Verdünnung (vgl. die Zahlen p. 97).

Es muß also in den Versuchslösungen Hydroxydbildung auf Kosten der Carbonate eingetreten sein. Diese Feststellung führt aber zu dem Schlusse, daß die Kohlensäureassimilation nach Umsetzung des Bicarbonats in Carbonat nicht stillesteht, sondern daß weiterhin dem gelösten Carbonat noch ein Teil der Anionen entrissen und durch Hydroxylionen ersetzt wird.[1]

In welcher Weise dieser Vorgang in den Einzelheiten stattfindet, entzieht sich der sicheren Beurteilung. Die einfachste Erklärung ist meines Erachtens durch die Annahme gegeben, daß die $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen langsamer in die Zellen eintreten als die CO_3''- beziehungsweise HCO_3'-Ionen. Für die im Überschusse aufgenommenen Carbonationen muß die äquivalente Menge eines anderen Anions in die Lösung zurückgegeben werden und dies ist in unserem Falle OH'.

Eine einseitige Aufnahme von Ionen kann man, wofern sie mit einem Austausch verbunden ist, nicht von der Hand weisen.[2] Für unseren Fall spricht schon ein von Czapek zitierter und mit den hier erörterten Versuchsergebnissen übereinstimmender Befund Knop's,[3] daß in nitrathaltigen Nährlösungen mit der Zeit eine alkalische Reaktion auftritt.

---

nur in verschwindenden Mengen vorhanden sind. Ich habe deshalb mit *Elodea* sowohl in reinen $MgCO_3$-Lösungen verschiedener Konzentration sowie in solchen mit $CaCO_3$-Zusatz experimentiert, jedoch niemals eine größere Schwankung als bei alleiniger Anwesenheit von $CaCO_3$ gefunden (die größten beobachteten Werte in reinem $MgCO_3$ waren 0·05, in $MgCO_3+CaCO_3$ 0·14). Übrigens würde selbst unter der unzutreffenden Annahme, daß der gesamte nach Spaltung des Bicarbonats noch übriggebliebene Salzgehalt nur aus einem Carbonat (z. B. einem Alkalicarbonat) bestünde, der bei der Umwandlung in Bicarbonat mögliche Abfall das Ausmaß der größten beobachteten Schwankungen nicht erreichen.

[1] Eine ähnliche Auffassung des Vorganges der Bicarbonatassimilation (in Alkali-Bicarbonatlösungen), daß »die Pflanze das kohlensaure Salz in Form seiner Ionen aufnimmt und unter Ausscheidung von Sauerstoff und Alkalihydrat reduziert«, vermutet Nathansohn (l. c., p. 215) einer Bemerkung Czapek's (Biochemie, 1. Aufl., Bd. 1, p. 421) zugrunde legen zu können. Es erscheint mir aber unsicher, ob die betreffende Stelle wirklich in diesem Sinne zu deuten ist.

[2] Vgl. auch Czapek, Biochemie, 1. Aufl., II, p. 847, und Nathansohn, Der Stoffwechsel der Pflanzen. Leipzig 1910, p. 97, 98, 117.

[3] Knop, Landw. Versuchsanst., Bd. CXXI, 1861, p. 295.

Aber auch die bereits mitgeteilten Ergebnisse der Versuche in carbonatfreien Lösungen enthalten Anhaltspunkte für die Annahme, daß die $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen im allgemeinen mit geringerer Geschwindigkeit in die Pflanze aufgenommen werden als die an sie gebundenen Anionen. Ich erinnere an die Beobachtung, daß in konzentrierteren Lösungen von Neutralsalzen des Calciums [0·01-norm. $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$, $CaCl_2$], denen etwas Phenolphtalein zugesetzt war, scharf begrenzte, rote Wölkchen auf der Oberseite der Blätter auftraten. Diese lokalisierte, aber sehr deutliche Alkalibildung ist wohl kaum auf andere Weise zu erklären, als durch die Annahme eines rascher erfolgenden Eintretens der Anionen und deren Ersatz durch OH'. Es darf nicht wundernehmen, wenn der Vorgang beim Carbonat um so viel rascher vor sich geht, da der ständige und vollkommene Verbrauch der Carbonationen deren Aufnahme gewiß sehr begünstigt.

Kehren wir nun noch einmal zu den Leitfähigkeitsschwankungen der früher geschilderten Versuche, insbesondere zu jenen der Tabellen 5 und 6 zurück, um zu prüfen, wie sich diese Vorgänge unter Zugrundelegung der soeben besprochenen Annahme darstellen.

In der Aufschwemmung von kohlensaurem Kalk steht der Pflanze, sobald etwa noch vorhandene Spuren von Bicarbonat zersetzt sind, nur eine konzentrierte $CaCO_3$-Lösung zu Gebote. Hier tritt die Wirkung der einseitigen Aufnahme der Carbonationen und der Abgabe von OH' gleich zutage, die Leitfähigkeit steigt beträchtlich und die Lösung enthält nun außer $CaCO_3$ noch $Ca(OH)_2$. Durch die Umsetzung in Hydroxyd wird die Konzentration des Carbonats herabgesetzt und neuer Kalk wird sich aus dem Bodensatz auflösen. Diesem Vorgang wird eine Grenze einerseits durch die individuelle Assimilationsenergie der Pflanze, andrerseits durch die Konzentration der OH'-Ionen gesetzt, die beim Überschreiten eines gewissen Maßes, wie anzunehmen ist und wie auch Nathansohn[1] vermutet, die Assimilation sistiert. Leitet man nun Kohlensäure ein, so wird das Hydroxyd in Carbonat und dieses weiterhin in Bicarbonat übergeführt, die Leitfähigkeit fällt rasch ab und erst wenn die ganze Umsetzung vollständig beendet ist, kommt sie zum Stillstande.

Von vornherein könnte man erwarten, daß beim Ausgehen von der konzentrierten Carbonatlösung dieser Stillstand bei einem in der Nähe der Leitfähigkeit der äquivalenten Bicarbonatlösung liegenden Werte eintreten müßte. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, sondern gerade bei den größten Schwankungen liegt das Minimum erheblich höher. Diese Erscheinung dürfte unschwer darauf zurückzuführen sein, daß die Ca-Konzentration, wie oben angedeutet wurde, im ganzen zugenommen hat (durch Auflösung aus dem Bodensatz) und, bei Einleitung von CO_2, das $CaCO_3$, bevor es noch ausfallen kann, in das gelöst bleibende $Ca(HCO_3)_2$ übergeführt wird.

[1] Nathansohn, Bedingungen der Kohlensäureassimilation etc., p. 215.

Man kann eine ganz analoge Erscheinung auch beobachten, wenn man Kohlensäure in eine reine Lösung von Calciumhydroxyd einbläst. Folgende Zusammenstellung gibt diese Leitfähigkeitsabnahmen, wie sie in verschiedenen Verdünnungen einer mit ausgekochtem destillierten Wasser hergestellten $Ca(OH)_2$-Lösung erhalten wurden, wieder:

$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	
Vor Einleiten von CO_2	Nach Einleiten von CO_2
1·75	0·73
0·98	0·46
0·62	0·34

Der Stillstand der Abnahme erfolgt somit auch hier bei einem höheren, mit der Konzentration steigenden Werte. Zu einem Schwankungsausmaß, das dem in den Versuchen mit *Elodea* gefundenen noch näher kommt, gelangt man, wenn man von einer mit $CaCO_3$ verunreinigten Lösung ausgeht, wie man sie erhält, wenn man das Hydroxyd in ungekochtem, also etwas CO_2 enthaltendem Wasser auflöst. Derartige Messungen ergaben:

$\varkappa_{18} \cdot 10^4$	
Vor Einleiten von CO_2	Nach Einleiten von CO_2
1·53	0·82
0·85	0·53
0·51	0·39

Bei den Versuchen mit *Elodea* in Bicarbonatlösungen ist, solange noch nennenswerte Mengen von Bicarbonat vorhanden sind, das Auftreten einer Leitfähigkeitsschwankung deshalb nicht möglich, weil unter dem Einfluß des sich ständig zersetzenden Bicarbonats eine Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration nicht eintreten kann. Erst bei einer Gesamtleitfähigkeit von $0 \cdot 7 . 10^{-4}$ tritt die Erscheinung rasch zunehmend auf, um die größte Differenz bei etwa 0·5 bis $0 \cdot 6 . 10^{-4}$ zu erreichen.

Das Ausmaß der Schwankungen ergab sehr verschiedene Werte und erwies sich in hohem Grade abhängig von den individuellen Eigenschaften der verwendeten Sprosse. Mitunter zeigten auch Pflanzen, deren Assimilationsfähigkeit in Bicarbonatlösungen anscheinend normal war, einen nur mäßigen Anstieg der Leitfähigkeit. So z. B. in den Versuchen der Tabelle 1, wo die Endwerte in Bicarbonatlösung und in Carbonataufschwemmung jene der konzentrierten $CaCO_3$-Lösung nur wenig übersteigen. In diesen Fällen dürfte eine Bildung von Hydroxyd gar nicht oder nur in geringstem Umfange stattgefunden haben.

In der Mehrzahl der Fälle jedoch beträgt der Leitfähigkeitsanstieg 0·10 bis 0·18 im Lampenlicht, 0·20 bis 0·43 im direkten Sonnenlicht und in diesen Fällen ist die Vermehrung der Hydroxylionen und somit die Hydroxydbildung sehr beträchtlich.

Stellt man die Versuche in wachsender Entfernung von der Lampe auf, so nimmt die Schwankung ab, ein Beweis für deren Abhängigkeit von der Lichtintensität.

Die Aufnahme von Carbonaten durch Elodea.

Die vorstehenden Darlegungen setzen voraus, daß Carbonate überhaupt von der Pflanze aufgenommen werden, wenn auch, speziell bei Calciumcarbonat, unter Bevorzugung des Anions.

Da es bisher auch mit den feinsten Methoden nicht gelungen ist, in reinen Carbonatlösungen eine Abscheidung von Sauerstoff aus Wasserpflanzen festzustellen, so hat man den Schluß gezogen, daß wohl die bei der Spaltung der Bicarbonate freiwerdende, aber nicht die in den Carbonaten gebundene Kohlensäure für die Assimilation ausgenützt werden kann, und Nathansohn spricht die Ansicht aus, daß Carbonate überhaupt nicht oder nur spurenweise in die Pflanzenzellen eintreten.[1]

Diesen Fragen mußte, wegen deren Wichtigkeit für die uns interessierenden Probleme, einige Aufmerksamkeit gewidmet werden und die Resultate der diesbezüglichen Beobachtungen seien im folgenden mitgeteilt.

Vorausschickend muß ich bemerken, daß hiebei die etwaige Aufnahme von Carbonat und Bicarbonat, beziehungsweise von CO_3''- und HCO_3'-Ionen nicht unterschieden werden kann, da ja auch in reinen Carbonatlösungen infolge der Hydrolyse (vgl. p. 93) stets beiderlei Ionen vorhanden sind. Für unsere Frage ist dies auch gleichgültig, es handelt sich lediglich um die Feststellung, ob kohlensaure Salze als solche, beziehungsweise deren Ionen, oder nur freie CO_2 in die Zellen eintreten können.

Zunächst sei auf den in Tabelle 1 wiedergegebenen Versuch in filtrierter $CaCO_3$-Lösung hingewiesen. Hier sank $K_{18} \cdot 10^4$ innerhalb 8 Tagen von 0·39 auf 0·05; in einem anderen Versuch innerhalb 6 Tagen von 0·29 auf 0·025, auf einen Wert, welcher dem Leitvermögen eines mittelguten destillierten Wassers entspricht.

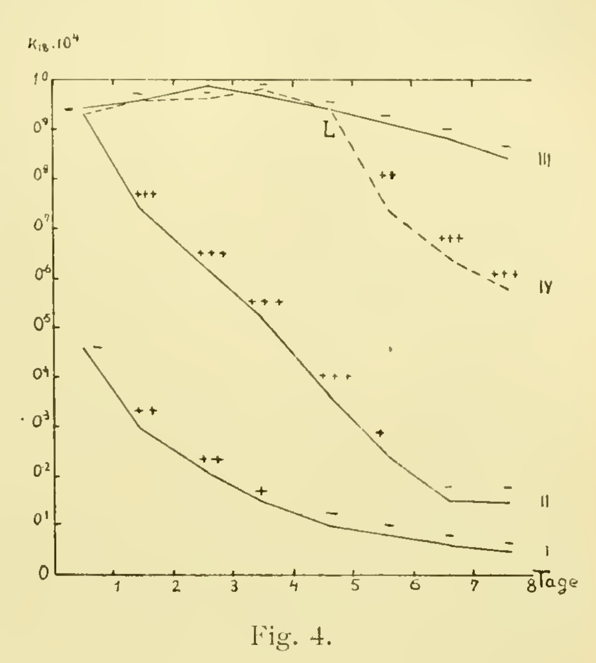
Es ist somit im Laufe der Versuchsdauer der kohlensaure Kalk nahezu vollständig aus der Lösung verschwunden und muß von der Pflanze aufgenommen worden sein.[2]

---

[1] Nathansohn, Über die Bedeutung der Kohlensäureassimilation etc., p. 215 f. — Ferner Kniep, Photosynthese im Handwb. d. Naturw. VII. p. 793.

[2] Um dem Einwand zu begegnen, daß der Kalk vielleicht in anderer Weise, z. B. als Oxalat außerhalb der Pflanze ausgefällt worden sein könnte, eine Vermutung, welche sich besonders bei dem zweiten, bei höherer Temperatur (zirka 26°) gehaltenen Versuch, dessen Lösung eine flockige Trübung aufwies, aufdrängte, wurde diese Trübung abzentrifugiert und mikroskopisch untersucht. Sie bestand aus Bakterien und Protozoen. Der Gesamtrückstand wurde auf einem Platinblech verascht, und

Hierauf wurden Lösungen von Kaliumbicarbonat untersucht. Würde das Salz von der Pflanze nicht aufgenommen, sondern, wie Nathansohn annimmt, nur durch Entzug der CO_2 in Carbonat übergeführt werden, so müßte die Leitfähigkeit der Lösung nach unseren früheren Darlegungen (wegen des größeren Äquivalentleitvermögens des Carbonats) einen Anstieg aufweisen. Aber gerade das Gegenteil findet statt. In Fig. 4 ist der Kurvenverlauf von $\varkappa_{18}$, wie er durch je zwei kalkfreie *Elodea*-Sprosse in Lösungen von 0·0005-norm. (I), beziehungsweise 0·001-norm. (II, III, IV) $KHCO_3$ verursacht wurde, wiedergegeben. Versuch I und II befanden sich im Licht (20 *cm* vor einer 100-kerzigen Spiraldrahtlampe), III war während der ganzen Versuchsdauer verdunkelt, IV durch 4 Tage verdunkelt, dann, bei *L*, belichtet.


Fig. 4.

Den Versuchskölbchen war Phenolphtalein zugesetzt worden und die entsprechende Reaktion ist neben den Beobachtungen eingetragen. Die Temperatur betrug am Anfang des Versuches 17° und stieg allmählich auf 20°.

Die Lichtversuche zeigten ein noch rascheres Fallen der Konzentration als bei Anwendung von $CaCO_3$. Dabei wurde, wie das Auftreten der Phenolphtaleinreaktion und der bei jeder Beobachtung kontrollierte Abfall der Leitfähigkeit bei Einleiten von CO_2 beweist, das Bicarbonat, jedoch nur zum Teil, in Carbonat umgesetzt (der Abfall betrug nur 0·08 im Maximum; Erscheinungen, die auf eine Hydroxydbildung hingedeutet hätten, wurden niemals wahrgenommen). Gegen Ende des Versuches verschwand die Phenolphtaleinreaktion wieder infolge des schließlich fast vollständigen Verbrauches des gelösten Salzes. Die Geschwindigkeit der Aufnahme nahm mit fallender Konzentration allmählich ab, wie insbesondere die Kurve I sehr schön erkennen läßt. In einem anderen Versuch erfolgte der Vorgang noch rascher, die Leitfähigkeit fiel innerhalb 4 Tagen von 0·53 auf 0·07.

Im Vergleich dazu zeigten die Dunkelversuche eine nur geringfügige Abnahme der Konzentration. Da es denkbar wäre, daß der Abfall des Carbonatgehaltes trotz der nur wenig veränderten Leit-

---

mikrochemisch auf Ca geprüft, jedoch mit negativem Erfolg. Die Flüssigkeit selbst, zirka 80 cm^3, wurde auf dem Wasserbade auf 8 cm^3 eingeengt und ergab bei Zusatz von Ammoniumoxalat nur eine minimale Trübung, viel schwächer als die nicht eingeengte Ausgangslösung.

fähigkeit doch erfolgte, aber infolge der steigenden Sättigung der Lösung mit Atmungskohlensäure (welche offenbar den anfänglichen Anstieg bedingt) nur verdeckt war, wurde der Versuch IV nach 4 Tagen belichtet. Der Abfall trat von diesem Zeitpunkt ab ganz konform jenem am Beginn der Lichtversuche ein und gleichzeitig erschien die Phenolphtaleinreaktion sehr intensiv, zu einer Zeit, wo sie in den dauernd belichteten Versuchen infolge der Erschöpfung des Carbonatgehaltes schon verschwunden war. Daraus muß man schließen, daß im Dunkeln tatsächlich sehr wenig Carbonat von der Pflanze aufgenommen worden war.[1]

Wenn auch nach den mitgeteilten Ergebnissen die Aufnahme der Carbonate im Licht relativ langsam vor sich geht, so sind doch die im Laufe der Versuchsdauer in die Pflanze eingetretenen Gewichtsmengen immerhin nicht unbedeutend. So hatten zwei *Elodea*-Sprosse aus 100 *cm*^{3} der $CaCO_3$-Lösung in 7 Tagen mehr als 1 *mg* kohlensauren Kalk, aus der gleichen Menge 0·001-norm. Kaliumbicarbonatlösung zirka 5 *mg* des Salzes entnommen.

Dieser Befund ist immerhin von einiger Wichtigkeit für die Beurteilung der Kohlensäureassimilation der Wasserpflanzen. Wenn Carbonate, wie die mitgeteilten Versuche zeigen, tatsächlich in die Pflanzenzellen eintreten, so ist nicht einzusehen, daß deren CO_2 nicht für die Assimilation verwendet werden sollte, zumal ja die Kohlensäure im sauren Zellsaft frei werden muß.[2] Schon die um so viel langsamere Aufnahme der Carbonate im Dunkeln spricht für den Zusammenhang der Erscheinung mit der Kohlensäureassimilation.

Die Angaben Nathansohn's und anderer Forscher, welche den Carbonaten jede Bedeutung für die Assimilation absprechen, dürften darauf zurückzuführen sein, daß sie sich sämtlich auf die Beobachtung des aus der Pflanze austretenden Sauerstoffes stützen. Da nun die Aufnahme der Carbonate, wie wir gesehen haben, außerordentlich langsam erfolgt, so ist es sehr gut denkbar, daß dabei gar keine merkliche Sauerstoffabgabe an die Lösung eintritt.

Der Vorgang der Kohlensäureassimilation durch Elodea in Lösungen von Calciumbicarbonat.

Über die Art und Weise, wie die Wasserpflanzen die für die Assimilation nötige CO_2 aus dem sie umgebenden Medium schöpfen,

---

[1] Die Aufnahme scheint in gleicher Weise für Bicarbonate wie für Carbonate zu gelten. In einer Versuchsreihe blieb, offenbar infolge irgendwelcher Schädigung der Pflanze sowohl die Verfärbung sowie auch der Abfall nach Einleiten von CO_2 aus, ein Beweis, daß das Bicarbonat nicht in Carbonat übergeführt worden war und doch war eine deutliche Abnahme der Konzentration eingetreten.

[2] Der Einwand Nathansohn's, daß durch die Aufnahme der Carbonate allmählich eine Neutralisierung des Zellsaftes eintreten müßte, erscheint mir nicht zutreffend, da in der lebenden Pflanzenzelle immer Mittel vorhanden sein werden, die Abnahme der Acidität wieder auszugleichen, z. B. schon durch die früher erwähnte Abgabe von OH'-Ionen in Calciumcarbonatlösungen.

stehen sich zwei Meinungen gegenüber. Nathansohn vertritt die Anschauung, daß die Pflanzen nur die in jeder Bicarbonatlösung stets vorhandene freie Kohlensäure aufzunehmen vermögen, welche dann, infolge der erfolgten Störung des chemischen Gleichgewichtes, immer neu aus dem Bicarbonat abgespalten werden muß. Da nun die CO_2-Tension im Wasser von jener der Atmosphäre bestimmt wird und auch der absolute Gehalt dem in der Luft vorhandenen ungefähr gleichkommt, so wären die Wasserpflanzen hinsichtlich der Kohlensäureversorgung keineswegs günstiger daran als die Landpflanzen und die halbgebundene CO_2 der Bicarbonate hätte nur die Bedeutung eines Vorrates, der die Tension des Gases im Wasser immer auf gleicher Höhe erhält.

Angelstein[1] dagegen kommt auf Grund seiner Beobachtung, daß die Assimilationsgröße bei gleicher CO_2-Tension mit dem Gehalt an Bicarbonat steigt, zu dem Schlusse, daß die Pflanzen imstande seien, nicht nur die freie CO_2, sondern auch die doppeltkohlensauren Salze direkt im Assimilationsprozeß zu verwerten.

Prüft man nun diese Frage auf Grund der hier mitgeteilten Versuchsergebnisse, so ergibt sich, daß als die wichtigste CO_2-Quelle für *Elodea* jedenfalls die durch die Gleichgewichtsverhältnisse in Bicarbonatlösungen bedingte Menge des freien Gases anzusehen ist. Denn die direkte Aufnahme der kohlensauren Calciumsalze erfolgt viel zu langsam, um den raschen Abfall der Konzentration bei lebhafter Assimilation zu erklären. Auch müßten, der großen Konzentrationsabnahme entsprechend, sehr große Mengen von Ca mitaufgenommen werden, deren Bindung in den Zellen kaum vorstellbar ist. Man müßte denn annehmen, daß das aufgenommene Ca in gleicher Weise wieder abgegeben wird, was wiederum der allgemeinen Erfahrung und unseren Versuchen in destilliertem Wasser, wo kein Elektrolytaustritt erkennbar war, widerspricht. Eine einseitige Aufnahme der HCO_3'-Ionen allein kann aber ebenfalls kaum den durch die Assimilationsgröße geforderten Umfang erreichen.

Andrerseits reicht aber Nathansohn's Annahme, wonach die Pflanze nur auf die spontan aus dem Bicarbonat abgespaltene CO_2 angewiesen wäre und keine Mittel besäße, aktiv und direkt in den Prozeß einzugreifen, allein nicht aus, die beobachteten Erscheinungen restlos zu erklären. Vor allem ist schon die große Geschwindigkeit, mit der die Ausfällung des Kalkes unter dem Einfluß der Pflanze erfolgt, mit dem Verhalten von Calciumbicarbonatlösungen bei künstlichem Entzug von CO_2 nicht in Einklang zu bringen.

Wie die in der letzten Versuchsreihe der Tabelle 6 angegebenen Zahlen beweisen, sind auch recht konzentrierte $Ca(HCO_3)_2$-Lösungen beim offenen Stehen an der Luft ziemlich beständig und

[1] Angelstein, Untersuchungen über die Assimilation submerser Wasserpflanzen. Beitr. z. Biol. d. Pfl., 1910.

eine stärkere Abnahme der Konzentration tritt erst nach mehreren Tagen hervor. Dieser Prozeß kann nun durch Einleiten CO_2-freier Luft wesentlich beschleunigt werden, aber auch dann wird die Geschwindigkeit der durch Wasserpflanzen im Licht hervorgerufenen Leitfähigkeitsabnahme bei weitem nicht erreicht.

Ein Erlenmeyerkolben wurde mit 400 cm^3 Wasser aus dem Lunzer See gefüllt und aus einer Durchlüftungsanlage ein Luftstrom, der durch Einschaltung von Natronkalkröhren und Kaliapparaten von CO_2 vollständig befreit war, in feiner Verteilung durchgeleitet. Daneben wurde ein nicht durchlüfteter ebensolcher Kolben mit 8 Sprossen von *Elodea* im Licht aufgestellt. Nach Ablauf von 18 Stunden war $\varkappa_{18} . 10^4$ im ersten Gefäß von 1·95 auf 1·86, im zweiten, *Elodea* enthaltenden Gefäß von 1·97 auf 1·02 gesunken. Daß in dem durchlüfteten Kolben die Kohlensäure wirklich weggeschafft wurde, bewies das Eintreten alkalischer Reaktion gegen Phenolphtalein und trotzdem war der Leitfähigkeitsabfall ein viel geringerer als unter dem Einfluß der Wasserpflanze, obwohl schon infolge der starken, durch die Durchlüftung bedingten Wasserbewegung die Bedingungen für die CO_2-Abgabe offenbar günstiger waren als in dem unbewegten Inhalt des *Elodea*-Gefäßes. Nur dann, wenn man kleine Flüssigkeitsmengen (zirka 100 cm^3) verwendet und sehr kräftig CO_2-freie Luft durchleitet, erfolgt in Bicarbonatlösungen die Abnahme der Leitfähigkeit rascher, ohne aber die unter dem Einfluß von *Elodea* beobachteten Werte zu erreichen.

Vor allem, und das ist wohl besonders zu betonen, gelingt es auf diese Weise nicht, auch die letzten Reste des Bicarbonats zu spalten. Auch nach viertägigem Durchleiten CO_2-freier Luft sank (in reinen Calciumbicarbonatlösungen) die Leitfähigkeit nicht unter $0 \cdot 6 . 10^{-4}$ und blieb in der Folge auf diesem Wert konstant. Diese Beobachtung steht ganz im Einklang mit der Angabe, daß es selbst durch Kochen nicht gelingt, doppeltkohlensauren Kalk restlos zu zersetzen und daß auch beim Stehen der Lösungen im Vakuum über KOH ein Teil des Bicarbonats in Lösung bleibt.[1]

Demgegenüber weise ich auf die früher mitgeteilte Tatsache hin, daß *Elodea* imstande ist, Calciumbicarbonat bis zum letzten Rest in Carbonat überzuführen. Konnte doch festgestellt werden, daß in vielen Fällen die Leitfähigkeit der Kulturflüssigkeiten annähernd oder ganz bis zu jenem Werte sinkt, der der konzentrierten $CaCO_3$-Lösung zukommt (um $0 \cdot 3 . 10^{-4}$).

Es ist deshalb außer Zweifel, daß die Pflanze die Fähigkeit besitzt, auch noch in anderer Weise als durch einfache Entziehung der freien Kohlensäure in den Prozeß der Bicarbonatspaltung ein-

---

[1] Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie, Bd. II, p. 334 und 336. — Danach bleiben auch bei anhaltendem Kochen einer Calciumbicarbonatlösung 34 bis 36 *mg* $CaCO_3$ in Lösung.

zugreifen[1] und es liegt auf der Hand, daß dabei in erster Linie die oben geschilderte Erhöhung der OH-Ionenkonzentration in Betracht kommt. Auch Hassak hat ja schon der Bildung von Alkali eine entscheidende Rolle bei dem Vorgang zugeschrieben und war damit gewiß auf dem richtigen Wege, wenn auch die Entstehung der alkalischen Reaktion in anderer Weise zustandekommt, als er sie annahm. In zweiter Linie wird auch die direkte Aufnahme der Carbonate in die Pflanzenzelle, insbesondere bei der Erreichung des Konzentrationsminimums mitwirken.

Im Anschluß an diese Darlegungen sei noch das Ergebnis einiger Versuche mitgeteilt, welche geeignet sind, eine Vorstellung von der Gewichtsmenge von $CaCO_3$, welche durch die Assimilationstätigkeit von *Elodea* in einer bestimmten Zeit ausgefällt wird, wie auch von der Menge der gleichzeitig assimilierten CO_2 zu geben und an der Hand dieser Beispiele den Beweis zu erbringen, daß es mit Hilfe der so einfachen Messung des elektrolytischen Leitvermögens möglich ist, die Assimilationsgröße von Wasserpflanzen auf sehr bequeme Weise zu bestimmen, mit Hilfe einer Methode, welche vor dem umständlichen gasanalytischen Verfahren in die Augen springende Vorteile aufweist und hinsichtlich ihrer Genauigkeit die bisher so beliebte »Blasenzählmethode« weit übertrifft.

Stellt man sich aus einer (durch Einleiten von CO_2 in die Aufschwemmung einer genau gewogenen Menge gefällten kohlensauren Kalkes bereiteten) $Ca(HCO_3)_2$-Lösung von bekanntem Ca-Gehalt zahlreiche Verdünnungen her und trägt die gefundenen Leitfähigkeitswerte in ein Koordinatensystem ein, dessen eine Achse $\varkappa_{18} . 10^4$, die andere die dazugehörigen Konzentrationen von $CaCO_3$ enthält, so gewinnt man eine in großen Verdünnungen wenig von einer Geraden abweichende Kurve, welche es gestattet, für jede bei Assimilationsversuchen in Calciumbicarbonatlösungen auftretende Leitfähigkeitsabnahme die entsprechende, als $CaCO_3$ berechnete Abnahme der Konzentration zahlenmäßig festzustellen.

Aus einem in dieser Weise hergestellten Diagramm wurden die entsprechenden Gegenwerte in einer für biologische Zwecke wohl hinreichenden Genauigkeit wie folgt ermittelt.

---

[1] Es wäre auch daran zu denken, daß diese Förderung der Bicarbonatspaltung auf einer katalytischen Einwirkung beruhen könnte. Ich fand jedoch keine Beschleunigung des Vorganges durch Zusatz von zerriebenen *Elodea*-Blättern oder von Wasser, in dem *Elodea* längere Zeit kultiviert worden war, zu Lösungen von Calciumbicarbonat.

Eine Veränderung von $\varkappa_{18} . 10^4 = 0 \cdot 01$ entspricht:[1]

zwischen	Milligramm $CaCO_3$ im Liter
0 bis 0·5	0·59
0·5 » 1·0	0·62
1·0 » 1·5	0·64
1·5 » 2·0	0·67
2·0 » 2·5	0·69

Da bei der Spaltung des Bicarbonats nach der Formel:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

äquivalente Mengen von kohlensaurem Kalk und Kohlensäure entstehen, kann man ohne Schwierigkeit (durch Multiplikation der für $CaCO_3$ gefundenen Konzentrationsabnahme mit 0·44) die Menge der assimilierten Kohlensäure berechnen.

Als Beispiel sei folgender Versuch angeführt: Ein Kölbchen mit 100 *cm*³ Calciumbicarbonatlösung und einem etwa 10 *cm* langen *Elodea*-Sproß wurde durch 4 Stunden dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. $K_{18} . 10^4$ sank innerhalb dieser Zeit von 1·80 auf 1·19, der entsprechende Abfall der $CaCO_3$-Konzentration wurde mit 38 *mg* für 1 *l* ermittelt. Es waren somit aus der 100 *cm*³ Lösung 3·8 *mg* Kalk aufgefällt und 1·7 *mg* Kohlensäure assimiliert worden. Nach Abschluß des Versuches wurde der verwendete *Elodea*-Sproß bei 100° getrocknet und gewogen. Die berechnete Menge des ausgefällten Kalkes für 1 *g* Trockensubstanz und 1 Stunde Belichtung betrug 11·9 *mg* und die assimilierte CO_2 5·2 *mg*. Bei analogen Versuchen in natürlichem Bachwasser erhielt ich noch höhere Werte, und zwar 18·1 *mg* $CaCO_3$ und 8·0 *mg* CO_2 für 1 *g* Trockensubstanz und 1 Stunde.[2]

An der Hand dieser Befunde und der schon früher besprochenen Ergebnisse seien noch einige Worte der Bedeutung der Bicarbonatassimilation und der damit verknüpften Vorgänge im Haushalt der Natur gewidmet.

---

[1] In Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, 2, Leipzig 1905, finde ich Zahlen für das Äquivalentleitvermögen von $Ca(HCO_3)_2$-Lösungen angeführt, die von jenen meines Diagrammes abweichen und ich kann daher die hier wiedergegebenen Werte nur mit Vorbehalt anführen. Doch erhielt ich beim Eindampfen frisch bereiteter Bicarbonatlösungen, deren Leitfähigkeit vorher bestimmt worden war, Trockenrückstände, welche mit den aus meiner Tabelle entnommenen Milligrammwerten sehr gut übereinstimmten. Für Lösungen, deren Leitvermögen durch die Assimillationstätigkeit von *Elodea* schon herabgesetzt war und die eine deutliche alkalische Reaktion zeigten, ergab das Diagramm etwas niedrigere Zahlen als der Abdampfrückstand (um etwa 5%), was auf den verschiedenen Gehalt an freier CO_2 zurückzuführen sein dürfte. Doch fällt ein durch diese Ungenauigkeiten möglicher Fehler bei den hier angestellten Berechnungen in Anbetracht der individuellen Schwankungen der Assimillationsgröße kaum ins Gewicht.

[2] Die Fehlerquelle, welche durch das gleichzeitige Eintreten der vorhandenen Salze in die Zellen bedingt wird, kann bei der Kürze der Versuchsdauer und der Langsamkeit dieser Vorgänge vernachlässigt werden.

Die ausschlaggebende Rolle, welche die submersen Wasserpflanzen bei der Entkalkung natürlicher Wässer spielen, ist ja bekannt und die soeben mitgeteilten Zahlen geben einen Begriff davon. Beträgt der Wassergehalt der *Elodea* 88%,[1] so werden bei Zugrundelegung der in unserem Versuch mit Bachwasser vollbrachten Leistung von 100 *kg* lebender *Elodea* (wobei natürlich nur die gut belichteten Triebspitzen in Rechnung zu ziehen sind) stündlich 218 *g* und, bei zehnstündiger Sonnenscheindauer, täglich mehr als 2 *kg* Kalk ausgefällt. Die mächtigen Kalkablagerungen der Uferbänke unserer Seen, welche z. B. im Lunzer Untersee zu 90% aus $CaCO_3$ bestehen,[2] geben Zeugnis von der gewaltigen Wirkung der entkalkenden Tätigkeit submerser Wasserpflanzen.

Die mit der Assimilation der Bicarbonatkohlensäure parallellaufenden Erscheinungen, die Abnahme der Konzentration des Wassers und das Auftreten der alkalischen Reaktion während des Tages werden naturgemäß in großen und tiefen Seen, wo die auftretenden Differenzen durch Strömungen stets ausgeglichen werden, gar nicht oder nur in geringem Maße bemerkbar werden. Immerhin fand ich im Lunzer See oberhalb großer *Elodea*-Bestände wenn auch geringe, so doch deutlich feststellbare Schwankungen der elektrolytischen Leitfähigkeit je nach der Belichtung und das Auftreten einer Rotfärbung beim Einträufeln von Phenolphtaleinlösung im hellen Sonnenlicht.

In kleinen und von Pflanzenwuchs durchwucherten Gewässern dagegen spielen sich die Erscheinungen in ähnlicher Weise ab, wie in unseren Versuchsgefäßen und hier werden die Konzentrationsschwankungen sowie vor allem die Veränderung der Hydroxylionenkonzentration im Laufe des Tages einen stets zu berücksichtigenden Einfluß auf die Daseinsbedingungen der Pflanzen und Tierwelt ausüben.

Auf eine Beobachtung möchte ich noch hinweisen, welche schon vor einer Reihe von Jahren gemacht wurde, deren richtige Deutung aber wohl erst im Zusammenhang mit dieser Arbeit möglich ist.

Im Obersee bei Lunz befinden sich ausgedehnte schwimmende Wiesen, welche eine typische Moorflora von *Sphagnum* und seinen Begleitern tragen und in kleinen Tümpeln, oft nur 50 *cm* von der freien Seefläche entfernt, zahlreiche, den Hochmooren eigentümliche Desmidiaceen und andere Algen beherbergen. Es mußte auf den ersten Blick befremden, wie das Entstehen einer solchen kalkfeindlichen Flora, die direkt auf einem See von hohem Kalkgehalt schwimmt, möglich war. Leitfähigkeitsuntersuchungen brachten die

---

[1] Kirchner, Loew, Schröter, Lebensgeschichte der Blütenpflanzen Mitteleuropas, 1908, I, p. 681.

[2] Mulley, Analysen des Schlammes der Lunzer Seen. Int. Rev. d. ges. Hydrobiol. und Hydrogr. 1914. Hydrogr. Suppl. zu Bd. V.

Lösung des Rätsels. Das Wasser der erwähnten kleinen Tümpel und der *Sphagnum*-Rasen ist nicht das Wasser der so nahe benachbarten Seefläche, sondern es weist ein viel geringeres Leitvermögen auf, etwa $0 \cdot 2 . 10^{-4}$, ungefähr wie Regenwasser. Die Leitfähigkeit des Seewassers selbst beträgt $1 \cdot 65 . 10^{-4}$. Ich erklärte damals die Erscheinung damit, daß in unserem regenreichen Gebiet Ansammlungen von Regenwasser auch in so unmittelbarer Nähe des Seespiegels dauernd möglich sind, ohne durch die Diffusion ausgeglichen zu werden. Doch dürfte die Erhaltung dieses Konzentrationsunterschiedes in regenarmen Perioden auf Grund dieser Annahme allein schwer zu erklären sein. Auf Grund der hier mitgeteilten Versuchsergebnisse jedoch ist es einleuchtend, daß das vom See gegen das Moor diffundierende Wasser schon beim Passieren des äußersten aus einem dicht verfilzten Pflanzengewirr bestehenden Moorrandes seines Kalkes und eines Teiles seiner anderen Stoffe beraubt und so in einen günstigen Nährboden für die weiter darinnen lebenden Hochmoorpflanzen umgewandelt wird.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Akademie der Wissenschaften in Wien für die mir zur Ausführung dieser Arbeit gütigst verliehene Subvention den besten Dank auszusprechen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Messungen des elektrolytischen Leitvermögens verdünnter Lösungen bilden in der Hand des Biologen ein vortreffliches Mittel, um Konzentrationsveränderungen in natürlichen und künstlichen Nährlösungen in sehr einfacher und zuverlässiger Weise quantitativ festzustellen, und sind geeignet, über die Aufnahme und Abgabe von Elektrolyten durch die in diesen Nährlösungen kultivierten Organismen Aufschluß zu geben.

In der vorliegenden Arbeit wurde diese Methode hauptsächlich auf die Untersuchung des Kohlensäure-Haushaltes submerser Gewächse angewendet und dargetan, daß es möglich ist, auf diese Weise einerseits die Assimilation der Bicarbonatkohlensäure und die damit verknüpften Vorgänge durch vergleichende Untersuchungen genau zu beobachten, andrerseits aus der Leitfähigkeitsabnahme in Calciumbicarbonatlösungen die Menge der assimilierten CO_2 mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen.

2. In natürlichen und künstlichen Lösungen von Calciumbicarbonat findet unter dem Einfluß von *Elodea* und anderen Wasserpflanzen im Licht zunächst ein sehr rascher Abfall des elektrolytischen Leitvermögens statt, der auf die Assimilation der halbgebundenen Kohlensäure und die dabei erfolgende Ausfällung

des Kalkes zurückzuführen ist. Nach Abschluß dieses Prozesses tritt jedoch die entgegengesetzte Erscheinung ein, das Leitvermögen wächst im intensiven Licht bedeutend an, um bei Verdunkelung wieder abzufallen.

3. Dieser Lichtanstieg des Leitvermögens ist an die Anwesenheit von Calciumcarbonat gebunden und dasselbe gilt auch von dem schon bekannten Auftreten einer alkalischen Reaktion in belichteten Wasserpflanzenkulturen. Beide Erscheinungen unterbleiben in destilliertem Wasser oder in verdünnten Lösungen verschiedener Neutralsalze. Es trifft somit der von Hassack angenommene Austritt alkalischer Substanzen (Alkalicarbonaten) aus den Pflanzenzellen nicht zu und da demzufolge die Äquivalentkonzentration der Lösungen im Licht keine Vermehrung erfährt, kann der Anstieg ihrer Leitfähigkeit nur in Veränderungen der kohlensauren Salze zu suchen sein, welche das Äquivalentleitvermögen erhöhen. Dafür kommt in unserem Falle nur eine Vermehrung der Hydroxylionen in Betracht. Die Tatsache, daß dieser Lichtanstieg des Leitvermögens durch Einleiten von CO_2 wieder rückgängig gemacht werden kann, führt zu dem Schlusse, daß es der Kohlensäureentzug bei der Assimilation ist, der ihn bewirkt. Doch reicht die mit der Umwandlung des Bicarbonates in Carbonat verbundene Erhöhung des Leitvermögens nicht aus, die Erscheinung zu erklären, sondern man muß annehmen, daß über diesen Prozeß hinaus noch ein Teil des gelösten Carbonats in Hydroxyd übergeführt wird, um zu der aus den Leitfähigkeitsschwankungen zu folgernden OH-Ionenkonzentration zu gelangen.

4. Diese Hydroxydbildung, beziehungsweise die Vermehrung der OH-Ionen wird auf Grund der auch durch andere Beobachtungen begründeten Voraussetzung erklärt, daß die Ca-Ionen langsamer von der Pflanze aufgenommen werden als die Carbonationen und daß infolgedessen ein Ionenaustausch stattfindet, bei dem an Stelle der überschüssig aufgenommenen Carbonationen OH-Ionen in die Lösung zurückkehren.

5. Daß Carbonate überhaupt von der Pflanze aufgenommen werden, konnte durch die allmähliche Abnahme der Leitfähigkeit von $CaCO_3$ und $KHCO_3$-Lösungen im Licht, beinahe bis zum vollständigen Verschwinden der Salze aus der Lösung, nachgewiesen werden. Im Dunkeln erfolgt die Aufnahme von $KHCO_3$ nur äußerst langsam.

6. *Elodea* hat die Fähigkeit, Calciumbicarbonat bis zum letzten Rest zu spalten und in Carbonat überzuführen. Am Abschluß vieler Versuche in Bicarbonatlösungen war die Leitfähigkeit bis auf den Wert der konzentrierten $CaCO_3$-Lösung, also auf etwa $0{\cdot}3 . 10^{-4}$ gesunken. Aus dieser Tatsache und auf Grund der Erfahrung, daß eine Zersetzung von dieser Vollständigkeit nicht einmal durch anhaltendes Kochen zu erreichen ist, ferner in Anbetracht der großen Geschwindigkeit, mit der sich die Spaltung

des Bicarbonats unter dem Einfluß der Pflanze vollzieht, einer Geschwindigkeit, welche jene der spontanen Zersetzung des Salzes auch bei Durchleiten kohlensäurefreier Luft weit übertrifft, ergibt sich, daß die Annahme Nathansohn's, wonach die submersen Wasserpflanzen nicht die Fähigkeit besäßen, aktiv in den Prozeß der Bicarbonatspaltung einzugreifen, zur Erklärung des ganzen Vorganges nicht ausreicht. Wohl bildet die durch die Gleichgewichtsverhältnisse in Bicarbonatlösungen bedingte Menge der freien CO_2 die Hauptquelle für die Assimilation der Wasserpflanzen, aber durch die nachgewiesene Vermehrung der Hydroxylionen und durch direkte unter Bevorzugung des Carbonat-Ions erfolgende Aufnahme der kohlensauren Salze wird die Spaltung des Bicarbonats wesentlich beschleunigt und die Assimilation gefördert.
